VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

Я. Б. Зельдович
Г. И. Баренблатт
В. Б. Либрович
Г. М. Махвиладзе

Математическая теория ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт проблем механики
Институт химической физики
Научный совет по проблеме
«Теоретические основы процессов **горения»**

Я.Б. Зельдович
Г.И. Баренблатт
В.Б. Либрович
Г.М. Махвиладзе

Математическая теория ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА



Издательство «Наука»
Москва
1980

УДК 536/533

Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. **Математическая теория горения и взрыва.** М.: Наука, 1980.

В монографии с единых позиций излагаются математические и физико-химические основы современной теории горения и взрыва. Она обобщает теоретические исследования по тепловому и цепному взрыву, теории поджигания, инициированию волны химического превращения, распространению ламинарного пламени, критическим явлениям при горении (устойчивости, пределам распространения, переходу от одного режима горения к другому), диффузионному горению неперемешанных газов и другим вопросам механики реагирующего газа.

Страниц 478, таблиц 11, иллюстраций 168, библиография 501 назв.

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР,
академик АН БССР
Р. И. СОЛОУХИН

З $\frac{20303-452}{055-(02)-80}$ 740-80, кн. 2 1805000000

© Издательство «

Светлой памяти
Давида Альбертовича
ФРАНК-КАМЕНЕЦКОГО
посвящается

ПРЕДИСЛОВИЕ

Горение — с детства и навсегда поражающий наше воображение феномен природы — несомненно один из важнейших для природы и человеческой практики физико-химических процессов. Греческий миф о Прометее, похитившем огонь у богов и отдавшем его людям, культ огня в других древних мифологиях — своеобразная, поэтическая дань роли огня в возникновении цивилизации.

Научное исследование горения началось в XVIII в. вместе со стремительным развитием химии. На первоначальном этапе горение определялось как соединение с кислородом горючих веществ (в первую очередь содержащих водород и углерод). Обобщая эту точку зрения, химики формулируют в то время широко известное высказывание: «Жизнь — это медленное горение»; это высказывание остается верным и поныне, поскольку именно соединение с кислородом накопленного растениями горючего служит источником энергии человека и вообще живых существ.

Выяснение химической сущности горения на этом раннем этапе развития науки подготовило базу для развития энергетики и термодинамики, поскольку горение — основной поставщик газов высокой температуры и энергии. В конце XIX в. интенсивно развиваются важные исследования химико-термодинамических равновесий в системе $H_2—H_2O—CO—CO_2—C—O_2$, определяющих в первом приближении температуру, достигаемую при горении углеводородных топлив, и состав продуктов горения газов, твердых и жидких веществ.

Этап изучения горения и взрывов, начавшийся в конце XIX в. и продолжающийся до настоящего времени, был связан с появлением двигателей внутреннего сгорания, развитием внутренней баллистики артиллерийских орудий и взрывного дела, а в последние десятилетия — с широким внедрением в технику реактивных двигателей. Это во многом стимулировало быстрое развитие науки о горении.

На раннем этапе развития теории горения отметим имена В. А. Михельсона (Россия, СССР), Бертело (M. Berthelot), Виейя (P. Vieille), Жуге (E. Jouguet), Таффанеля (Taffanel) (Франция), Даниэля (P. Daniell), Чепмена (D. L. Chapman) (Англия).

На современном этапе исследований процесса горения в центре внимания стоит вопрос о скорости химического превращения. Сегодня горением и взрывом мы называем быстрое протекание реакции в веществе, которое в исходном состоянии инертно. При этом решающим оказывается выделение тепла и/или активных центров при самой реакции. В современном понимании с понятиями горения, взрыва, пламени, детонации и т. д. связывается характер протекания реакции, а не ее химическое содержание: мы говорим, например, о пламени разложения озона $2O_3 \rightarrow 3O_2$, хотя в этой реакции выделяется, а не потребляется кислород. Разумеется, полностью изучить характер протекания реакции можно, лишь зная ее элементарные акты, механизм и кинетику

химического превращения. Развитие теории горения оказалось, таким образом, тесно связанным — и логически и исторически — с трудами академика Н. Н. Семенова и его школы. Основанный Н. Н. Семеновым Институт химической физики АН СССР сохраняет ведущее положение и сегодня, когда увеличилось число и расширилась география учреждений, работающих в области горения и взрывов. Отметим имена ушедших из жизни замечательных ученых. На стыке химической кинетики и науки о горении плодотворно работали В. В. Воеводский, А. В. Загулин, А. А. Ковальский, В. Н. Кондратьев.

Рядом с советской школой химической кинетики возникла и советская школа современной науки о горении.

Известные советские ученые Д. А. Франк-Каменецкий, К. И. Щелкин, К. К. Андреев, А. Я. Апин, А. Ф. Беляев, Л. А. Вулис, Ю. А. Победоносцев, П. Ф. Похил, А. С. Соколик, Л. Н. Хитрин, Е. С. Щетинков и многие другие обогатили науку о горении и ее приложения. Эти достижения составляют гордость советской науки и по достоинству были оценены во всем мире. И сейчас в области горения плодотворно работает плеяда советских ученых, посвятивших себя этой интереснейшей науке.

За рубежом наука о горении интенсивно развивается в США, где сложились крупные школы исследователей Льюиса (B. Lewis), Эльбе (G. von Elbe), Кармана (Th. von Kármán), Пеннера (S. S. Penner), Кистяковского (G. B. Kistiakowsky), Саммерфилда (M. Summerfield), Оппенгейма (A. K. Oppenheim), Маркштейна (G. H. Markstein), Вильямса (F. A. Williams) и др. Отметим Сполдинга (D. B. Spalding), Грея (P. Gray), Гейдона (A. G. Gaydon) и Вольфгарда (H. G. Wolfhard), Вайнберга (F. J. Weinberg) в Великобритании, Мансона (N. Manson), Дельбурго (R. Delbourgo) и Баррера (M. Barrère) во Франции, Иоста (W. Iost) в ФРГ, Сабо (Z. G. Szabò) в Венгрии, Вуйцицкого (S. Wojcicki) в Польше, Кумагаи (S. Kumagai) в Японии, Бржустовского (T. A. Brzustowsky) в Канаде и др. Этот список можно было бы продолжать на много страниц более молодыми именами — достаточно посмотреть «литературу».

Вошли в практику регулярные и представительные международные симпозиумы по горению и взрыву с обширной тематикой, включающей вопросы химической кинетики в пламенах, газодинамику реагирующих потоков, детонационные волны, экологические вопросы горения и другую тематику, связанную с горением.

Развитие теории горения привело к формированию некоторых специфических, асимптотических по своей природе понятий и математических методов. Дело в том, что для теории горения типична весьма сильная зависимость скорости химической реакции от температуры. Если подходить к делу с точки зрения численного решения получающихся уравнений, это вызывает затруднения. Но это же обстоятельство обусловливает плодотворность асимптотических подходов. Само основополагающее понятие в теории горения — понятие пламени, распространяющегося с постоянной скоростью, не зависящей от условий поджигания и определяемой только свойствами и состоянием горючей смеси, — представляет собой продукт асимптотического подхода.

Сильная зависимость скорости химической реакции от температуры обусловливает также специфическое для теории горения резкое различие режимов протекания реакции: существование воспламенения, разнообразных критических условий смены режимов, для которых характерна сильная, в пределе скачкообразная зависимость режима от параметров задачи.

Именно эти асимптотические понятия и подходы имеют значение, далеко

выходящее за пределы теории горения. Свидетельством этому являются, например, проблемы механики полимеров, разрушения материалов, распространения импульсов по нервным тканям; в этих и во многих других проблемах с большим эффектом использовались методы теории горения.

Интересные постановки задач возникают при диффузионном горении, когда реагирующие вещества первоначально пространственно разделены. В этом случае можно считать в первом приближении, что скорость химической реакции бесконечна, однако для количества сгорающего вещества и для количества тепла, выделяющегося в единицу времени, получаются конечные выражения. При уменьшении скорости реакции толщина зоны растет, но лишь до определенного предела, за которым следует срыв, погасание пламени — один из типичных примеров критических условий в теории горения.

В качестве примера парадоксальной ситуации, с которой часто приходится сталкиваться в теории горения, упомянем вопрос о гидродинамической неустойчивости плоского фронта пламени. Прямой анализ показывает, что тонкий плоский фронт пламени абсолютно неустойчив к пространственным искривлениям, какой бы длины волны они не были. Этот выдающийся результат принадлежит замечательному советскому физику-теоретику Л. Д. Ландау (независимо и практически одновременно он получен также французским ученым Дарье (G. Darrieus)). И тем интереснее было выяснение физико-химических и гидродинамических факторов, обеспечивающих устойчивость пламени, которая наблюдается в экспериментах.

Теория горения, как часть математической физики, включает и использует достижения многих родственных наук — теории тепло- и массообмена, газодинамики реагирующих потоков, химической кинетики, турбулентного движения газа и др. Отбирая материал для книги, предлагаемой вниманию читателя, авторы стремились включить в нее вопросы, наиболее полно характеризующие специфику теории горения как с позиции новых любопытных физико-химических и гидродинамических эффектов, так и с точки зрения разработанных в теории новых математических методов, которые могут быть полезны читателю при решении разнообразных задач, даже весьма далеких от теории горения. Именно на эти методы мы хотели обратить внимание читателя, и название книги подчеркивает эту ее особенность: к «теории горения» добавлено определение «математическая». Подчеркнем еще раз, что основной математический факт теории горения заключен в следующем: исходные дифференциальные уравнения молекулярных и макроскопических процессов и химической кинетики имеют непрерывные решения, непрерывным образом зависящие от параметров, начальных и граничных условий. Но при выделении асимптотик возникает скачкообразность решений, их критичность к малому изменению параметров, т. е. характер решения резко изменяется.

Это — любопытный математический факт, и авторы надеются, что книга не только привлечет внимание специалистов, занимающихся горением, но по-прежнему, как в предыдущие годы, будет интересна также и математикам. Теория горения представляет большой интерес в плане применения новой, привлекающей в настоящее время внимание области математики — так называемой теории катастроф. Более того, многие результаты этой теории уже давно известны в теории горения — в том или ином конкретном воплощении. Мы не касаемся ни техники горения, ни методики опыта и почти не приводим экспериментальные данные. Все это читатель найдет во многих превосходных книгах.

Но и многие вопросы, близко связанные с теорией горения, остались вне рамок книги. В частности, в нее не вошли газодинамика сжимаемого газа

с фронтами горения и детонации: материал книги ограничен медленным распространением горения, когда сжимаемость газа можно не учитывать.

Теория тепло- и массопередачи привлекается лишь в той мере, в какой это необходимо для понимания теории горения. Широко известная монография Д. А. Франк-Каменецкого «Диффузия и теплопередача в химической кинетике» (М.: Наука, 1967, 2-е изд.), являющаяся примером лаконичного и предельно четкого изложения материала, может служит для читателя основным руководящим источником по этому вопросу.

Почти не касаются здесь авторы и специфических вопросов горения твердых топлив, хотя общие методы, рассмотренные в книге, применимы и к этому случаю. Эти вопросы явились предметом изложения недавних монографий Я. Б. Зельдовича, О. И. Лейпунского, В. Б. Либровича «Теория нестационарного горения пороха» (М.: Наука, 1975) и Б. В. Новожилова «Нестационарное горение твердых ракетных топлив» (М.: Наука, 1973).

По другим соображениям в книгу не включены вопросы турбулентного горения газов. Теория турбулентного горения находится в настоящее время в стадии становления, в ней еще не сформулировалось полностью основное, стержневое направление теоретических исследований и поэтому включать ее в предлагаемую книгу представляется преждевременным.

Отметим, что «взрыв», упомянутый в заглавии книги, это тепловой или цепной взрыв, т. е. изменение режима химической реакции. Внешние, механические эффекты, сопровождающие выделение энергии, не рассматриваются.

В заключение укажем, что первая глава книги, предлагаемой вниманию читателя, играет особую роль. В ней кратко рассказано об основных физических идеях и результатах, которые лежат в основе теории горения и находят более полное математическое отражение в последующих главах.

Наука о горении находится в настоящее время на пороге нового взлета, обусловленного как ее актуальностью, так и огромным прогрессом экспериментальных методов (лазеры!) и вычислительных возможностей. Мы надеемся, что изложенные в книге идеи и методы сохранят при этом свое значение.

Роль академика Н. Н. Семенова отмечена выше. Мы хотим также выразить благодарность академику А. Ю. Ишлинскому, академику А. Н. Тихонову и члену-корреспонденту А. С. Монину за интерес и доброе отношение к работе.

Мы благодарны ответственному редактору книги академику Р. И. Солоухину за ряд ценных советов, способствовавших улучшению ее содержания.

Мы благодарны И. М. Гельфанду за математические советы, проф. А. Г. Мержанову и его сотрудникам, особенно А. П. Алдушину за полезные обсуждения. Члену-корреспонденту А. П. Ваничеву, проф. О. И. Лейпунскому, проф. А. Д. Марголину и проф. Ю. С. Рязанцеву мы признательны за проявленный ими интерес к нашей работе.

Авторы выражают также благодарность И. А. Викторовой, Н. И. Ворожейкиной, Н. В. Волженской, А. В. Козловой, Г. Ю. Мальцевой, А. Л. Ярину, Г. Г. Копылову и О. И. Мелихову за помощь, оказанную при подготовке рукописи к печати.

Глава 1 ВВЕДЕНИЕ. ФУНДАМЕНТ НАУКИ О ГОРЕНИИ: ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ПОНЯТИЯ

В механике и физике сплошной среды теория горения занимает своеобразное место в силу ряда ярких особенностей, являющихся по своему существу фундаментальными признаками этой науки. О них уже говорилось в предисловии, здесь же мы разберем простые конкретные примеры, которые иллюстрируют главные концепции науки о горении и взрыве. Кроме того, в первой главе приведены основные сведения справочного характера из химической кинетики и молекулярной физики, которые облегчат чтение тем, кто впервые решил познакомиться с предметом книги.

Протекание химических реакций горения чрезвычайно чувствительно к незначительным изменениям начальных и граничных условий задачи, к условиям тепло- и массопередачи, к геометрии камер сгорания и т. п. Часто переход от одного режима к другому воспринимается как разрыв, скачкообразное изменение процесса. Это может быть взрыв, либо воспламенение или погасание пламени. В первой главе рассказывается о теории теплового взрыва, предложенной Н. Н. Семеновым, — о работе, от которой идет отсчет истории современной теории горения. В ней было четко сформулировано условие возникновения теплового взрыва как результат прекращения существования решения стационарной задачи о протекании экзотермической реакции в условиях теплоотвода, критический режим реакции был отождествлен с точкой ветвления решений, найден малый параметр, характеризующий асимптотический характер решения.

Аналитическое исследование развития химической реакции, сопровождающейся тепловыделением, в ламинарном потоке газа и при интенсивном перемешивании продуктов реакции с исходными веществами выявило гистерезисный характер решений теории горения; увеличивая, например, начальную температуру горючего газа, можно достичь момента, когда газ воспламенится; но, чтобы погасить горящий при высокой температуре газ, надо уменьшить начальную температуру значительно ниже той, при которой произошло воспламенение. Этот пример работы химического реактора идеального перемешивания, рассмотренный в первой главе, иллюстрирует также фундаментальное свойство процесса горения — возможность существования *нескольких* стационарных режимов горения при одних и тех же заданных внешних параметрах. Эта неоднозначность существенно отличает *стационарные* процессы с непрерывной подачей исходных веществ и отводом продуктов реакции от *статической* термодинамически равновесной ситуации. Как будет показано ниже (см. обсуждение после формулы (1. 23) главы 1), реагирующая смесь идеальных газов характеризуется *единственным* состоянием равновесия, плавно зависящим от параметров.

Особая черта цепных и экзотермических химических реакций проявляется, если им сопутствуют молекулярные процессы переноса вещества и

тепла — диффузия и теплопроводность. Возникают пламена — самоподдерживающиеся режимы распространения зоны химического превращения в пространстве. Скорость пламени как своеобразное собственное значение краевой задачи системы нелинейных уравнений теплопроводности и диффузии, решение, не зависящее от начальных условий поджигания, — эти тесно связанные с теорией распространения ламинарного пламени математические понятия могут быть пояснены и истолкованы на простых физических рассуждениях о структуре волны горения.

В первой главе рассказывается также об устойчивости пламен — проблеме, тесно связанной с фундаментальными понятиями теории горения и весьма важной для приложений теории.

§ 1. Некоторые сведения из химической кинетики и термохимии

Скорость химической реакции. Константа скорости реакции

При химическом превращении происходит разрыв молекулярных связей, удерживающих атомы в одних молекулах, и образование новых связей в молекулах других, возникающих в ходе реакции веществ. Число атомов при химической реакции не изменяется, происходит лишь их перегруппировка, которая связана с определенными энергетическими затратами или выделением энергии. Сохранение элементарного состава можно записать в виде равенства числа атомов для каждого элемента

$$\sum_i \nu_{ik} N_i = B_k, \tag{1.1}$$

где ν_{ik} — число атомов k-го элемента в i-й молекуле, N_i — число i-х молекул в системе, B_k — полное число атомов данного элемента в смеси. Число равенств (1.1) соответствует количеству элементов, присутствующих в системе. Суммирование производится по всем сортам молекул.

Равенства (1. 1) выполняются при любом состоянии реагирующей смеси: до начала реакции — в неравновесном состоянии, когда избыточный запас энергии накоплен в химических связях, по ее завершении — по достижении полного химического равновесия и в любой промежуточный момент реагирования. Числа B_k одинаковы для всех состояний реагирующей смеси.

Предположим, что в системе протекает только одна реакция. Если записать равенства (1. 1) для начального и конечного состояний системы, можно найти так называемые стехиометрические коэффициенты реакции, что позволяет представить ее в виде стехиометрического уравнения

$$\sum_{i=1}^{i_0} \nu_i A_i = \sum_{j=1}^{j_0} \nu'_j A'_j, \tag{1.2}$$

где A_i, A'_j — химические символы исходного вещества i и продукта реакции j, а ν_i и ν'_j — стехиометрические коэффициенты, связанные между собой k условиями

$$\sum_{i=1}^{i_0} \nu_i \nu_{ik} = \sum_{j=1}^{j_0} \nu'_j \nu_{jk}. \tag{1.3}$$

Если исходные вещества взяты в таком соотношении, что химическое превращение может в принципе полностью перевести их в продукты реакции, то такая смесь называется стехиометрической. Если в исходной смеси одно

из веществ содержится в количестве меньшем, чем это требуется по стехиометрическому уравнению, то говорят, что оно находится в недостатке.

В действительности, даже в стехиометрической смеси превращение исходных веществ в конечные никогда не может пройти до полного израсходования исходных веществ. По достижении определенных условий, которые устанавливаются из термодинамических закономерностей, становится конкурентоспособным обратный процесс превращения конечных веществ в исходные и, в конце концов, возникает динамическое равновесие прямого и обратного химического превращения.

Переход из начального состояния в конечное характеризуется скоростью химической реакции, которую можно рассчитывать по различным компонентам реагирующей смеси. Скорость химической реакции по одному из компонентов определяется следующим образом:

$$W_i = -\frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt}, \qquad W'_j = \frac{1}{V}\frac{dN'_j}{dt}, \tag{1.4}$$

где N_i и N'_j — число молекул (атомов) i-го исходного вещества и j-го продукта реакции в объеме V в момент времени t *.

Связь между скоростями реакции по различным веществам устанавливается законами сохранения элементарного состава (1. 1), из которых следует, что

$$\frac{W_i}{\nu_i} = \frac{W'_j}{\nu_j} = W. \tag{1.5}$$

Таким образом, если объем не меняется в ходе реакции, то ее скорость определяется производной объемной концентрации $a_i = N_i/V$, $a'_j = N'_j/V$ по времени:

$$W_i = -\frac{da_i}{dt}, \qquad W'_j = \frac{da'_j}{dt}. \tag{1.6}$$

Однако концентрация молекул в реагирующих газовых смесях может изменяться не только из-за протекания химической реакции, но и из-за теплового расширения газа, прохождения волны сжатия или разрежения или других каких-либо физических и газодинамических причин. В этих случаях расчет скорости реакции нужно производить по формулам (1. 4).

Экспериментально скорость химической реакции находят, определяя изменение концентрации какого-либо реагирующего вещества во времени (кинетическую кривую) и дифференцируя полученную зависимость.

Скорость химической реакции определяется числом молекул реагирующих веществ в рассматриваемом объеме (т. е. объемными концентрациями), поскольку реакция между молекулами может произойти только при их столкновении, а число столкновений в обычных, достаточно разреженных газах пропорционально произведению концентраций реагирующих веществ.

Если реакция происходит в результате соударения двух молекул (бимолекулярная реакция) веществ A_1 и A_2, то скорость реакции равна

$$-\frac{da_1}{dt} = -\frac{da_2}{dt} = ka_1a_2. \tag{1.7}$$

* Широко применяется единица измерения количества атомов и молекул моль, равная $6{,}02 \cdot 10^{23}$ (штук). Один моль атомов изотопа углерода C^{12} имеет массу, равную 12 г. Вес моля других атомов или молекул равен их атомному или молекулярному весу. Изменение массы, связанное с энергией связи, составляет $\sim 10^{-9}$ массы для водорода и еще меньше для более тяжелых атомов, и им поэтому можно пренебречь.

Константа пропорциональности — константа реакции k является функцией температуры газа. Температурная зависимость k связана с тем, что далеко не каждое столкновение реакционноспособных молекул A_1 и A_2 приводит к образованию новой молекулы, т. е. к химической реакции. Чтобы прошла реакция, сталкивающиеся молекулы должны обладать достаточно большим запасом энергии, необходимым для того, чтобы преодолеть определенный потенциальный барьер — разрушить или изменить устойчивые химические связи и электронную структуру реагирующих веществ. Этот потенциальный барьер характеризуется энергией (иногда говорят — теплотой) активации E, а температурная зависимость k, обусловленная существованием энергии активации, описывается соотношением Аррениуса

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \tag{1.8}$$

в котором константа k_0 получила название предэкспоненциального множителя или предэкспонента, $R=1{,}986$ кал/моль·град — универсальная газовая постоянная, T — температура.

Полученные в кинетических опытах зависимости $k(T)$ обычно перестраивают в координатах $\lg k \div 1/T$; при этом график функции $\lg k\ (T)$ представляет собой прямую, угол наклона которой к оси абсцисс определяет значение энергии активации, а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, — значение предэкспоненциального множителя *.

Предэкспоненциальный множитель k_0, характеризующий полное число столкновений молекул, подсчитанное по средней скорости их теплового движения, также является функцией температуры, но, как правило, более слабой, чем температурная зависимость в законе Аррениуса. Обратимся к примеру.

При энергии активации 40 ккал/моль, типичной для реакций горения, и температуре 500 К множитель exp $(-E/RT)$ равен $10^{-17,4}$, а при температуре 1000 К — $10^{-8,7}$, т. е. увеличение температуры в два раза приводит к его возрастанию почти в миллиард раз!

Чтобы получить оценку для изменения предэкспонента, воспользуемся формулой для общего числа столкновений между реакционноспособными молекулами A_1 и A_2, которое следует из кинетической теории газов [1]:

$$k_0 = 2\chi\sigma \sqrt{2\pi RT \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}}, \tag{1.9}$$

где σ — квадрат суммы радиусов сталкивающихся молекул, M_1 и M_2 — их массы. Введенный в формулу (1. 9) множитель χ, называемый стерическим фактором, есть вероятность того, что при столкновении молекулы обладают необходимой для протекания реакции пространственной ориентацией.

Величина стерического фактора рассчитывается на основе теории абсолютных скоростей реакций [2, 3], основанной на представлении об образовании активированного комплекса при столкновении реагирующих частиц.

В соответствии с формулой (1. 9) увеличение температуры от 500° до 1000° приводит к возрастанию предэкспонента лишь в полтора раза. Приведенная оценка показывает, что при исследовании влияния температуры на скорость реакции можно с хорошей точностью считать предэкспоненциальный множитель постоянной величиной.

* Появление в зависимости $\lg k$ от $\lg (1/T)$ нескольких прямолинейных участков свидетельствует об изменении механизма реакции.

Заметим сразу, что чрезвычайно сильная зависимость скорости реакции от температуры (типичный пример — увеличение в миллиард раз при изменении температуры в два раза) является фундаментальной характеристикой химических процессов при неизотермических условиях их проведения, что и имеет место при взрывах и горении. Этот факт широко используется в теории.

В газах закон Аррениуса является отражением того факта, что согласно максвелл-больцмановскому распределению частиц газа по энергиям в реакцию может вступить лишь незначительная доля реакционноспособных молекул, отвечающая высокоэнергетическому «хвосту» распределения. Но и в «хвосте», например, при теплоте активации E в реакцию могут вступить молекулы с энергией $E/2$ каждая (при равных массах молекул), движущиеся навстречу друг другу. При таком движении скорость центра масс и соответственно кинетическая энергия молекул равна нулю и поэтому при их неупругом столкновении вся кинетическая энергия относительного движения переходит в энергию деформации образующегося комплекса, что обеспечивает наилучшие условия для протекания необратимого химического превращения. Напротив, те молекулы, которые движутся с одинаковой скоростью, в одном направлении, хотя и могут иметь большую кинетическую энергию в химической реакции не участвуют. Таким образом, даже для высокоэнергетических молекул химическая реакция — это редкий процесс. Рассуждения, которые были здесь приведены, относились к бимолекулярной реакции, но для тримолекулярных реакций, о которых речь будет идти ниже, основное из сказанного сохраняет свою силу.

Протекание химической реакции искажает распределение молекул газа по энергиям; максвелл-больцмановское распределение сохраняется лишь тогда, когда установление энергетического равновесия в газе происходит значительно быстрее химического превращения. Кроме того, влияние химической реакции на распределение Максвелла—Больцмана тем слабее, чем меньше высокоэнергетических молекул может вступить в химическую реакцию, т. е. чем больше энергия активации.

При повышении давления некоторые реакции протекают только при тройных столкновениях. Вообще реакции соединения активных частиц — радикалов, ионов, возбужденных атомов и молекул, которые не требуют преодоления какого-либо активационного барьера и проходят с выделением значительной энергии, не могут идти посредством бимолекулярной реакции и требуют обязательного участия третьей частицы. При столкновении двух активных частиц в образовавшемся комплексе накапливается большой избыток энергии, который приводит к быстрому его развалу. Чтобы комплекс остался жить в виде устойчивого химического соединения, нужно отвести от него избыток энергии. Излучение не играет при этом существенной роли, потому что вероятность акта излучения достаточно мала *; поэтому остается одна возможность — отвод энергии дополнительной, третьей частицей, которая может быть химически мало активной.

Такой процесс происходит, например, в водородо-кислородных пламенах, в которых рекомбинируют активные радикалы — атомы водорода.

Посредством тройных столкновений могут идти и реакции с участием устойчивых химических соединений, однако, поскольку частота тройных

* Входят в виде сомножителей малая величина $e^2/\hbar c$ (e — заряд электрона, c — скорость света, $\hbar$ — постоянная Планка) и другая малая величина — отношение размера молекулы к длине волны испускаемого света.

соударений даже при достаточно высоких давлениях существенно ниже двойных, основное превращение будет происходить в бимолекулярной реакции.

Для тримолекулярной реакции типа



$$A_1+A_2+M=A_1A_2+M \tag{1.10}$$

(M — третья частица, A_1A_2 — символ молекулы, получившейся при соединении) скорость реакции описывается уравнением

$$-\frac{da_1}{dt}=-\frac{da_2}{dt}=ka_1a_2a_m \tag{1.11}$$

(a_m — концентрация частиц M).

В определенных условиях (при достаточно высоком давлении, для сложных молекул) вероятность распада молекулы на части зависит только от температуры, но не от концентраций других молекул. В этом случае говорят о мономолекулярном распаде. Для мономолекулярной реакции



$$A_1=\nu_1'A_1'+\nu_2'A_2'+\ldots \tag{1.12}$$

скорость реакции равна

$$-\frac{da_1}{dt}=ka_1. \tag{1.13}$$

Рассмотренные реакции являются простыми, т. е. представляют собой элементарный (единичный) акт химического превращения, который в общем случае можно записать в виде реакции (1. 2), идущей со скоростью

$$W=ka_1^{n_1}a_2^{n_2}\ldots a_{i_0}^{n_{i_0}}=k\prod_{i=1}^{i_0}a_i^{n_i}. \tag{1.14}$$

В химической литературе это соотношение называют кинетическим законом действующих масс. Величина n_i называется порядком реакции по веществу i, суммарный порядок реакции равен $n=\sum_{i=1}^{i_0} n_i$.

Для простой реакции порядок реакции по i-му веществу совпадает с соответствующим стехиометрическим коэффициентом, т. е. $n_i=\nu_i$ и выражается целым положительным числом, а суммарный порядок реакции равен числу частиц, вступающих в реакцию. Суммарный порядок реакции, идущей в одну стадию, не может быть больше трех; реакции с участием большего числа частиц не наблюдались.

Подавляющее большинство химических реакций являются сложными, т. е. они протекают посредством целого набора простых реакций — элементарных стадий химического превращения, в котором участвуют исходные, конечные и промежуточные продукты. Для сложной реакции выражения (1. 2) и (1. 14) справедливы для каждой элементарной стадии. Однако иногда систему многих уравнений можно приближенно, в ограниченной области параметров заменить стехиометрическим брутто-уравнением типа (1. 2), а суммарную скорость реакции представить в виде закона действующих масс (1. 14). В действительности выражение (1. 14) для сложных реакций является не законом, а удобным аппроксимирующим выражением для скорости химической реакции в случае, когда не известен детальный молекулярный механизм сложного химического превращения. Поэтому

порядок брутто-реакции зачастую бывает и дробным, что лишено непосредственного физического смысла.

Константу скорости реакции k в (1. 14), как правило, сильно зависящую от температуры, также аппроксимируют выражением (1. 8), вводя тем самым в случае сложной реакции эффективную энергию активации.

В теории горения приближенные зависимости (1. 8) и (1. 14) общеупотребительны, так как для большинства горючих смесей детальная кинетика химического превращения неизвестна. Кроме того, часто учет брутто-уравнения, упрощающего дальнейшие расчеты, оказывается достаточным для выявления основных свойств процесса.

Химическое равновесие. Константа равновесия

Любая элементарная химическая реакция является обратимой, т. е. наряду с прямой реакцией

$$\sum_{i=1}^{i_0} \nu_i A_i \to \sum_{j=1}^{j_0} \nu_j A'_j \quad (k) \tag{1.15}$$

идет обратная

$$\sum_{j=1}^{j_0} \nu'_j A'_j \to \sum_{i=1}^{i_0} \nu_i A_i \quad (k'). \tag{1.16}$$

(в скобках указаны константы скоростей реакций).

Если в каком-либо процессе скорости прямой и обратной реакции сравниваются, то дальнейшего изменения состава смеси не происходит, и система приходит к состоянию динамического равновесия. Равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции удовлетворяют, таким образом, соотношению

$$k \prod_{i=1}^{i_0} (a_i)^{\nu_i} = k' \prod_{j=1}^{j_0} (a'_j)^{\nu'_j}, \tag{1.17}$$

из которого следует уравнение

$$\prod_{j=1}^{j_0} (a'_j)^{\nu'_j} \Big/ \prod_{i=1}^{i_0} (a_i)^{\nu_i} = \frac{k}{k'} = K(T), \tag{1.18}$$

называемое законом действующих масс (термодинамическим).

Величина K называется константой равновесия и, как известно из химической термодинамики [4], зависит только от температуры и молекулярных или атомных постоянных компонентов, находящихся в равновесии. Нагревая или охлаждая смесь, можно сместить равновесие в ту или другую сторону. Для того чтобы вычислить константу равновесия, необходимо знать энергию реакции, массы молекул, их моменты инерции, частоты колебаний; эти свойства хорошо известны практически для всех молекул, радикалов и атомов. Константы равновесия, вычисленные с высокой точностью на основе спектроскопических и термохимических данных, для большинства химических реакций сведены в таблицы [4]. Что касается констант скоростей прямой или обратной реакций, то их экспериментальное и теоретическое определение связано с большими сложностями и поэтому они известны с гораздо меньшей точностью, а зачастую и вообще неизвестны. Как видно из соотношения (1. 18), нужно определять лишь одну константу, а вторая может быть вычислена через константу равновесия с такой же точностью.

Если реакция является сложной, то в равновесии соотношения типа (1. 18) справедливы для каждой элементарной стадии этой реакции. Это утверждение носит специальное название «принципа детального равновесия».

Физический смысл этого принципа заключается в том, что в состоянии термодинамического равновесия сбалансирована каждая реакция в отдельности. Не может быть равновесной ситуации, при которой реакция по одному пути идет преимущественно в одном направлении, а по другому пути — в обратном; компенсация реакции «туда и обратно» имеет место в каждой элементарной стадии.

Чтобы рассчитать равновесный состав смеси при заданных температуре, давлении и элементарном составе смеси, нужно разрешить систему уравнений детальных равновесий (1. 18) и уравнений сохранения числа атомов каждого элемента системы (1. 1).

Число последних уравнений равно числу элементов, присутствующих в системе, а число уравнений детального равновесия — числу различных химических соединений за вычетом числа элементов. Остальные уравнения детального термодинамического равновесия являются следствием употребленных уравнений.

Структура системы уравнений термодинамического равновесия (она включает лишь произведение целых степеней концентраций и линейные связи между ними) такова, что ее можно свести к одному алгебраическому уравнению высокой степени.

Возникает вопрос, можно ли утверждать, что среди нескольких решений этого уравнения одно и только одно дает вещественные и положительные значения концентраций, что не будет других решений? Другими словами — является ли решение системы для расчета равновесного состава единственным, определяется ли однозначно равновесный химический состав смеси?

Суть дела можно проиллюстрировать на простейшем примере. Пусть в системе, содержащей определенное количество атомов водорода концентрации $[H]_0$, возникает термодинамическое равновесие между атомами и молекулами водорода



$$H+H \rightleftarrows H_2 \qquad (1.\ 19)$$

и константа равновесия равна

$$K=[H_2]/[H]^2. \qquad (1.\ 20)$$

Используя закон сохранения вещества

$$2\,[H_2]+[H]=[H]_0, \qquad (1.\ 21)$$

получаем квадратное уравнение для определения концентрации

$$2K\,[H]^2+[H]=[H]_0, \qquad (1.\ 22)$$

из двух решений которого

$$[H]=(-1 \pm \sqrt{1+8K\,[H]_0})/4K \qquad (1.23)$$

физический смысл (положительная концентрация) имеет лишь решение со знаком плюс. Таким образом, решение в данном случае оказывается единственным. Однако возможны ли случаи, когда это не так?

Утвердительный ответ на вопрос об единственности решения системы уравнений термодинамического равновесия был дан Я. Б. Зельдовичем в работе [5]. Кроме того, в этой работе было доказано, что на последней стадии стремление замкнутой системы к равновесию во времени происходит всегда экспоненциальным образом, без колебаний.

При доказательстве единственности при постоянных объеме и температуре и заданных числах атомов используется тот факт, что уравнения термо-

динамического равновесия представляют собой условия минимума свободной энергии системы F, зависящей от $m-k$ независимых переменных ξ_i (m — число неизвестных — число рассматриваемых веществ, k — число линейных связей (1. 1) — число сортов атомов), через которые выражаются линейно концентрации всех веществ. Устанавливается, что поверхность $F(\xi_i)$ обращена выпуклостью вниз во всей области изменения ξ_i, в которой концентрации веществ положительны, и $F(\xi_i)$ возрастает при приближении к границам этой области. Таким образом, минимальное значение свободной энергии существует и является единственным. Доказывается также, что равновесное состояние является устойчивым, т. е. малые изменения условий приводят к малым изменениям равновесных концентраций, и что невозможны незатухающие колебания концентраций. В любом неравновесном состоянии реакции идут так, что свободная энергия уменьшается и, следовательно, приближение к минимуму неизбежно.

Доказательство легко распространяется на случай, когда зафиксированы давление и температура, или объем и энтропия, или давление и энтропия. Необходимо только, чтобы взаимодействие молекул было мало и газ можно было рассматривать как совершенный. В несовершенном газе, подчиняющемся, например, уравнению Ван дер Ваальса, возможны метастабильные состояния — уравнения равновесия могут иметь несколько решений. Практически при горении, как правило, реализуются условия, когда газ можно считать совершенным.

Данное в [5] доказательство существования и единственности решения для системы уравнений равновесия справедливо только в случае замкнутой системы. Оно не распространяется на проточные системы, в которых задается скорость подачи одних веществ в реакционный сосуд и скорость отвода других веществ (вместо задания их количеств или концентраций!). В таких системах могут реализоваться несколько стационарных состояний, не являющихся, однако, термодинамически равновесными. Более того, при определенных параметрах системы возникают, несмотря на постоянную скорость подачи реагентов, незатухающие колебания; при этом, как правило, существует и стационарное решение, но оно неустойчиво. В § 3 этой главы мы более подробно рассмотрим одну из простейших проточных систем — химический реактор идеального перемешивания.

Для того, чтобы термодинамическое равновесие в реакционноспособной среде возникало за конечные промежутки времени, необходимы условия, обеспечивающие быстрое протекание как прямых, так и обратных химических реакций. Но, так как для протекания некоторых химических реакций требуется большая энергия активации, химический состав смеси газов зачастую отличается от соответствующего химическому равновесию — смесь находится в состоянии условного или замороженного равновесия. Например, стехиометрическая смесь водорода с кислородом при комнатной температуре и атмосферном давлении не реагирует, хотя должна была бы по условиям химического равновесия полностью превратиться в воду.

При высоких температурах скорости реакций велики, и в смеси газов быстро устанавливается химически равновесный состав. Так, в процессах горения, протекающих, как правило, при температурах 1000—3000 K и давлениях в одну или несколько атмосфер, время установления равновесия находится в интервале от 10^{-4} до 10^{-7} секунды. Если равновесию отвечают малые значения концентраций исходных веществ, то в смеси, по существу, протекает необратимая прямая реакция; скоростью обратной реакции можно пренебречь. Если, наоборот, малы равновесные концентрации продуктов

реакции, то реакция в исходной смеси практически не пойдет, так как состав исходной смеси уже близок к равновесному.

Если в реагирующей системе, в которой уже успело установиться термодинамическое равновесие, быстро уменьшить температуру (например, путем адиабатического расширения), то можно «закалить» химический процесс и получить смесь с составом, отвечающим тому моменту, при котором было предпринято охлаждение. Однако по отношению к температуре, полученной в результате охлаждения, состав отнюдь не является равновесным. Этим приемом широко пользуются при исследовании протекания химических реакций при высоких температурах (метод «закалки» — термин, взятый из металлургии, в которой путем быстрого охлаждения получают закаленную сталь).

Можно использовать метод «закалки» также для изучения равновесного состава продуктов горения, находящихся при температуре горения. Следует помнить, однако, что «закалка» применима только к реакциям, имеющим большую энергию активации, что обеспечивает резкое уменьшение скорости реакции при уменьшении температуры; «закалить» радикалы и атомы нельзя — они рекомбинируют без преодоления какого-либо существенного активационного барьера.

В горении обычно имеют дело с сильно экзотермическими реакциями, протекающими с большим выделением тепла и сопровождающимися сильным разогревом смеси — процессы протекают с резким изменением температуры. Для расчета равновесного состава продуктов горения, образующихся при сгорании топлива заданного состава, необходимо одновременно вычислять текущую температуру горения. Поэтому система уравнений химической термодинамики при горении должна быть дополнена уравнением сохранения полной энергии системы.

Теплота реакции Одной из главных величин, характеризующих термодинамические свойства реагирующей системы, является энтальпия или теплосодержание

$$H=E+PV, \tag{1.24}$$

где E — полная внутренняя энергия газа, P — давление. Для идеальных газов теплосодержание, в которое включается и химическая энергия, является функцией только температуры, но не давления. Энтальпию каждого химического элемента в определенном стандартном состоянии принимают за нуль, что позволяет учесть вклад химической энергии в энтальпию различных соединений и, далее, зависимость энтальпии смеси газов от состава (см. ниже).

Пусть в условиях постоянного давления прореагировала исходная смесь, содержащая ν_i молей веществ A_i, что привело к образованию ν'_j молей продуктов реакции A'_j согласно реакции (1. 2). Выделившееся (или поглотившееся) в таком процессе тепло (после медленного охлаждения смеси до начальной температуры) называется теплотой реакции. Применим к этому процессу первый закон термодинамики, согласно которому тепло, выделившееся в системе, равно

$$-d\tilde{Q}=dE+PdV=dH-VdP. \tag{1.25}$$

Если горение происходит при постоянном давлении, т. е. $dP=0$, находим, что теплота реакции равна $\tilde{Q}=-\int dH=-\Delta H$ — разности полных энтальпий системы в начальном и конечном состоянии. Если же сгорание произошло в закрытом объеме (а именно таким образом проводятся калориметрические

эксперименты для определения стандартных теплот реакций), то $dV=0$ и теплота реакции при постоянном объеме выражается как

$$\tilde{Q} = -\int dE = -\Delta E. \qquad (1.26)$$

В дальнейшем все изложение основ термодинамических расчетов при горении будем вести для случая постоянного давления, для постоянного объема методы расчетов аналогичны.

В зависимости от того, выделяется ($\tilde{Q}>0$) или поглощается ($\tilde{Q}<0$) тепло в ходе химического превращения, различают экзотермические и эндотермические реакции.

Так как полная энтальпия смеси газов равна сумме теплосодержаний всех ее компонентов, то

$$\tilde{Q} = -\left(\sum_{j=1}^{j_0} \nu'_j H'_j - \sum_{i=1}^{i_0} \nu_i H_i\right), \qquad (1.27)$$

где H_i и H'_j — энтальпия, приходящаяся на моль i-го исходного вещества и j-го продукта реакции.

Поскольку в рассматриваемом процессе приток тепла является полным термодинамическим дифференциалом, то теплота реакции не зависит от пути, по которому идет процесс. В частности, если осуществить процесс в несколько стадий, то теплота реакции будет равна сумме теплот, выделившихся на каждой стадии процесса (закон Гесса). Это обстоятельство используют для расчета теплоты реакции следующим образом. Пусть в исходной смеси сначала идут реакции разложения каждого компонента на составляющие его элементы, находящиеся в некотором определенном (стандартном) состоянии, а затем эти элементы, соединяясь, образуют продукты реакции. Введем стандартную теплоту образования i-го вещества ΔH_{*i}, как взятую с обратным знаком теплоту реакции, в которой образуется один моль i-го вещества из составляющих его элементов, находившихся в стандартном состоянии. Тогда теплота реакции, происходящей в стандартных условиях (обычно $P_c=1$ атм, $T_c=25°C$)

$$-\Delta H_* = -\left(\sum_{j=1}^{j_0} \nu'_j \Delta H'_{*j} - \sum_{i=1}^{i_0} \nu_i \Delta H_{*i}\right). \qquad (1.28)$$

В табл. 1.1 даются стандартные теплоты образования нескольких веществ, которые часто употребляются в термодинамических расчетах процессов горения. Стандартным состоянием элемента считается его термодинамически равновесное состояние в стандартных условиях. При этом $\Delta H=0$.

Еще раз подчеркнем, что теплота реакции существенно зависит от того, в каком конечном состоянии взять вещество, например воду в виде пара или в виде жидкости, углерод в виде графита или алмаза (т. е. от кристаллической структуры) и т. п.

Для оценки стандартной теплоты образования можно пользоваться значениями энергий разрыва химических связей. Энергия разрыва химической связи (или энергия связи) есть та энергия, которую нужно затратить, чтобы отделить друг от друга (развести на большое расстояние) два атома (или две группы атомов), соединенные этой связью. Значения энергий (в стандартных условиях) приведены в табл. 1.2 (данные взяты из [4, 6, 7]); предполагается, что невозбужденные атомы или молекулы находятся в состоянии идеального газа.

Таблица 1.1. Теплоты образования некоторых веществ из элементов в стандартных состояниях *

Вещество	$-\Delta H_*$, ккал/моль	Вещество	$-\Delta H_*$, ккал/моль
Атом кислорода O (г)	59,5	Окись азота NO (г)	21,6
Молекула кислорода O_2 (г)	0	Двуокись азота NO_2 (г)	8,0
Озон O_3 (г)	34,0	Другие окислы азота (г)	
Атом водорода H (г)	52,1	N_2O_3	19,9
Молекула водорода H_2 (г)	0	N_2O_4	2,2
Вода		N_2O_5	—10,2
H_2O (г)	—57,8	Закись азота N_2O (г)	19,5
H_2O (ж)	—68,3	NH (г)	81,2
Радикал HO_2 (г)	3,9	NH_2 (г)	42,3
Перекись водорода H_2O_2 (ж)	—44,7	Аммиак NH_3 (г)	—11,0
Гидроксил OH (г)	9,3	Гидразин N_2H_4 (ж)	12,1
Атом хлора Cl (г)	28,9	Углерод C	
Молекула хлора Cl_2 (г)	0	графит	0
Окислы хлора (г)		алмаз	0,4
ClO	24,2	C (г)	171,0
ClO_2	25,0	C_2 (г)	198
Cl_2O	18,1	Окись углерода CO (г)	—26,4
Хлорноватистая кислота HOCl (г)	—21,5	Углекислый газ CO_2 (г)	—94,0
Фтористый водород HF (г)	—64,2	HCO (г)	—5,3
Хлористый водород HCl (г)	—22,1	CH (г)	142,0
Бромистый водород HBr (г)	—8,7	CH_2 (г)	65,8
Атом серы S (г)	65,0	Метил CH_3 (г)	33,0
Окислы серы (г)		Метан CH_4 (г)	—17,9
SO_2	97,0	Этан C_2H_6 (г)	—20,2
SO_2	—71,0	Пропан C_3H_8 (г)	—24,8
SO_3	—94,4	Этилен C_2H_4 (г)	12,6
S_2O	—26,1	Ацетилен C_2H_2 (г)	54,2
SH	35,0	CS (г)	52,3
Сероводород H_2S (г)	—4,9	Сероуглерод CS_2 (ж)	21,2
Атом азота N (г)	113,0	COS (г)	—33,9
Молекула азота N_2 (г)	0	CN (г)	88,8
		HCN (г)	30,5

* В таблице введены обозначения: (г) — газ, (ж) — жидкость.

С помощью значений энергий связей, пользуясь законом Гесса, можно вычислить теплоты образования различных соединений из свободных атомов и, следовательно, найти теплоты химических реакций.

Для примера рассчитаем теплоту реакции $2H_2+O_2=2H_2O$ по данным табл. 1.1 и 1.2. Согласно данным табл. 1.1 теплоты образования исходных веществ (H_2 и O_2) равны нулю, а теплота образования молекулы воды равна 57,8 ккал/моль; таким образом, находим, что теплота реакции, проводящейся в стандартных условиях, равна $-\Delta H_*=115{,}6$ ккал/моль.

Чтобы использовать для расчета теплоты реакции значения энергий связей, будем считать, что реакция проводится следующим образом. Сначала разрываются химические связи в исходных веществах, т. е. две связи H—H и одна связь O—O; согласно данным табл. 1.2 при этом затрачивается энер-

Таблица 1.2. Энергия разрыва связей

Реакция	Энергия связи, ккал/моль	Реакция	Энергия связи, ккал/моль
$Cl_2 \to 2Cl$	58,0	$SO_3 \to SO_2 + O$	83,2
$H_2 \to 2H$	103,3	$C_2 \to 2C$	144,6
$HCl \to H + Cl$	103,1	$C{\equiv}CH \to C + CH$	191,0
$HO \to H + O$	110,0	$HC{\equiv}CH \to 2CH$	230,0
$H_2O \to OH + H$	119,2	$H_2C{=}CH \to CH_2 + CH$	170,3
$H_2O_2 \to 2OH$	56,0	$H_2C{=}CH_2 \to 2CH_2$	170,2
$HS \to S + H$	83,4	$CH \to C + H$	81,0
$N_2 \to 2N$	225,9	$HCO \to CO + H$	18,5
$NH \to N + H$	74,9	$HCN \to H + CN$	122,0
$NH_3 \to NH_2 + H$	104,7	$CH_4 \to CH_3 + H$	104,0
$NO \to N + O$	150,9	$HC{\equiv}CH \to C_2H + H$	120,0
$NO_2 \to N + O_2$	105,0	$C_2H_6 \to C_2H_5 + H$	98,0
$NO_2 \to NO + O$	73,1	$CO \to C + O$	257,2
$N_2O \to NO + N$	40,0	$CO_2 \to CO + O$	127,2
$O_2 \to 2O$	118,0	$HCO \to CH + O$	194,3
$O_3 \to O_2 + O$	25,6	$CN \to C + N$	181,9
$S_2 \to 2S$	101,7	$HCN \to CH + N$	223,0
$SO \to S + O$	124,7	$CS \to C + S$	170,6
$SO_2 \to SO + O$	131,6	$CS_2 \to CS + S$	105,4

гия $2 \cdot 103{,}3 + 118{,}0 = 324{,}6$ ккал/моль. Затем из образовавшихся четырех атомов водорода и двух атомов кислорода образуются две молекулы воды; при этом происходит образование четырех связей O—H, сопровождающееся выделением энергии $4 \cdot 110 = 440$ ккал/моль. Таким образом, теплота реакции равна $440 - 324{,}6 = 115{,}4$ ккал/моль. Это значение хорошо согласуется со значением, полученным выше с помощью данных табл. 1.1.

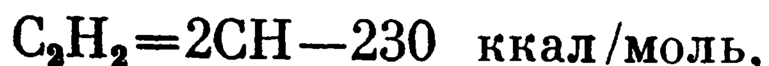
В общем случае энергия связи двух атомов зависит от того, в какой молекуле находятся эти атомы, т. е. от того, с какими атомами или группами атомов они связаны. Примером является значение энергии связи C—H в различных предельных углеводородах.

Отметим прежде всего существенное различие двух таблиц.

В таблице энтальпий встречаются как положительные (нужно затратить энергию для получения данного вещества из элементов в стандартном состоянии), так и отрицательные величины. Можно говорить соответственно о богатых энергией соединениях и о соединениях, бедных энергией. Как правило, богатые соединения неустойчивы, бедные энергией соединения устойчивы.

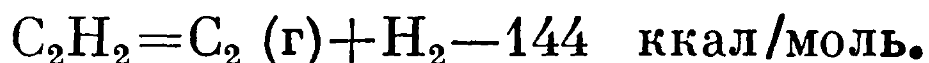
В противоположность этому в таблице энергий связи все величины положительны. Это значит, что молекулы, которые могли бы самопроизвольно распасться на части, в таблице отсутствуют. Это наблюдение проливает свет на понятия «богатый энергией» и «неустойчивый» применительно к первой таблице.

Обратимся к примеру. Ацетилен неустойчив: распад $C_2H_2 = 2C\,(т) + H_2$ дает 54 ккал/моль в стандартных условиях ((т) — твердый). Однако легко подсчитать, что ацетилен устойчив относительно любого элементарного процесса:



$C_2H_2 = 2CH - 230$ ккал/моль,


$C_2H_2=C_2H+H-120$ ккал/моль,


$C_2H_2=C_2$ (г)$+H_2-144$ ккал/моль.

Значит, одиночная молекула ацетилена распадаться не может.

Распад ацетилена сопровождается выделением энергии именно потому что в действительности происходит не простой распад на составные части, а перегруппировка. Так, образующиеся в последней реакции молекулы C_2, находящиеся в газовой фазе, могут конденсироваться в твердый углерод (графит), выделяя 198 ккал/моль. Это выделение энергии перевешивает затрату энергии на разложение ацетилена (144 ккал/моль). Энергия ацетилена, приведенная в первой таблице, есть разность этих двух величин — $54=144-198$.

Проведенное сопоставление подводит к представлению об энергии активации реакции. Мы увидели один возможный путь разложения ацетилена. Для его осуществления и, следовательно, для того, чтобы получить энергию разложения +54 ккал/моль нужно сперва затратить 144 ккал/моль на то, чтобы разложить одиночную молекулу ацетилена с образованием одиночной молекулы C_2.

Отсюда можно было бы сделать вывод, что энергия активации распада ацетилена равна 144 ккал, скорость распада пропорциональна $\exp(-144/RT)$. При этом ацетилен распадался бы за один год при температуре 4000 K и за одну секунду при 7000 K. Однако такое заключение было бы поспешным и неверным. Опыт показывает, что ацетилен быстро разлагается при гораздо более низкой температуре.

В числах, приведенных выше, нет арифметических ошибок. Но принципиальная ошибка состоит в том, что рассматривается только один путь реакции — тот, который первым приходит на ум, т. е. тот путь, который легко написать на бумаге. В действительности в статистическом хаосе молекулярных столкновений и реакций осуществляются одновременно все варианты и главную роль играют, естественно, те пути, на которых меньше энергия активации, т. е. пути более легкие.

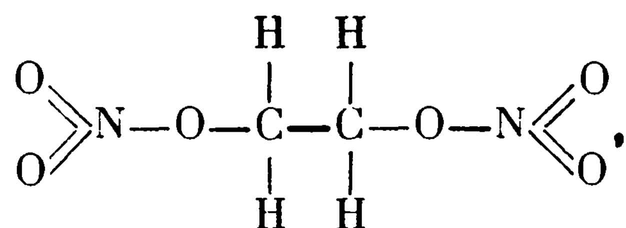
Происходит природный, естественный отбор наподобие дарвиновского отбора в живой природе. Так появляются сложные, но целесообразные схемы химических реакций. Так природа естественно подводит нас к идее цепных реакций. Нужно воздать должное Н. Н. Семенову, необычайно широко развернувшему цепную теорию химических реакций.

Вернемся к таблице энергий связи. Мы констатировали, что в таблице фигурируют только положительные величины. В чем причина этого факта? Является ли запрет на отрицательные величины абсолютным? Есть ли исключения?

Ответ заключается в том, что простая (состоящая из нескольких — двух, трех или четырех атомов) молекула с отрицательной энергией связи, как правило, распадается за время порядка одного периода колебания, т. е. 10^{-12} сек. В редких случаях специальные причины, особенности электронной структуры молекулы могут увеличить это время в тысячу или в крайнем случае в миллион раз. Время распада станет равным $10^{-9}\div10^{-6}$ сек. Но молекулы с таким временем жизни (даже при комнатной или при низкой температуре) нельзя синтезировать в значительном количестве. Классическая химия и химическая практика не рассматривает такие соединения. Поэтому в таблице нет соединений с отрицательной энергией связи.

Надо, однако, подчеркнуть, что категоричность высказываний уменьшается по мере того, как мы переходим к более сложным многоатомным

молекулам. Молекула динитрогликоля $C_2H_4(ONO_2)_2$ распадается на части — молекулы N_2, $2H_2O$, $2CO_2$ с выделением энергии. Именно поэтому динитрогликоль является взрывчатым веществом. Вместе с тем динитрогликоль достаточно стабилен при комнатной температуре. Достаточно посмотреть на структурную формулу динитрогликоля



чтобы понять причину его относительной стабильности. Распад на части этой молекулы в действительности является перегруппировкой атомов. В молекуле нет ни одной индивидуальной химической связи, разрыв которой был бы энергетически возможен. Лишь последующее установление новых связей (N≡N, H—O—H, O=C=O) компенсирует, а точнее, перекомпенсирует разрыв связей, скрепляющих исходную молекулу. Неудивительна поэтому стабильность динитрогликоля. Скорее удивительна сравнительно малая теплота активации реакции распада.

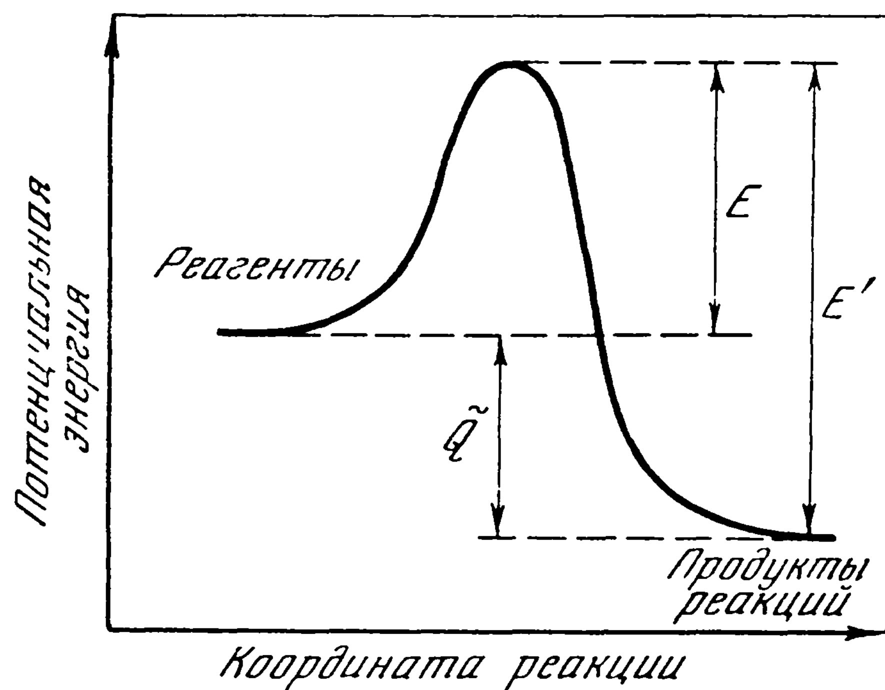


Рис. 1.1

Соотношение между энергетическими характеристиками элементарного акта химического превращения

Вернемся теперь к вопросу о теплоте реакции.

Чтобы рассчитать теплоту реакции, проводящейся в условиях, отличающихся от стандартных, нужно найти изменение теплосодержания при переходе к другим P и T.

Для идеальных газов теплосодержание не зависит от давления, а зависимость от температуры дается формулой

$$H_i(T) = \Delta H_{*i} + \int_{T_c}^{T} c_{pi}(T)\,dT, \tag{1.29}$$

где $c_{pi} = (\partial H_i/\partial T)_p$ — теплоемкость i-го вещества при постоянном давлении. Поэтому теплота реакции, происходящей при температуре T, равна

$$Q = -\Delta H_* - \left(\sum_{j=1}^{j_0} \nu'_j \int_{T_c}^{T} c'_{pj}(T)\,dT - \sum_{i=1}^{i_0} \nu_i \int_{T_c}^{T} c_{pi}(T)\,dT \right).. \tag{1.30}$$

Часто при приближенных расчетах теплоты реакции теплоемкость считают величиной, не зависящей от температуры и равной некоторому среднему ее значению в интервале температуры от T_c до T, тогда теплосодержание смеси и теплота реакции являются линейными функциями температуры.

Между энергетическими характеристиками элементарного химического акта — тепловым эффектом и энергиями активации прямой и обратной реакций — существует простое соотношение. Его нагляднее всего пояснить на рис. 1.1, на котором представлена потенциальная энергия взаимодействия атомов, участвующих в реакции, как функция так называемой «координаты реакции», характеризующей взаимное пространственное положе-

ние атомов. Начальный и конечный уровни энергии отличаются между собой на величину теплоты реакции $\tilde{Q}$. Экзотермическая реакция соответствует превышению начального уровня энергии над конечным, при эндотермической реакции энергия конечного состояния больше. Переход из начального в конечное состояние связан с преодолением потенциального барьера — энергии E для прямой реакции и E' — для обратной. Таким образом,

$$E'-E=\tilde{Q}. \qquad (1.31)$$

Для экзотермической реакции $E'>E$, т. е. скорость прямой реакции слабее зависит от температуры, чем скорость обратной. Для эндотермической реакции имеет место обратная ситуация.

Молекулярная энергетика горения

Большинство процессов горения представляет собой соединение горючих, содержащих водород и углерод, с кислородом воздуха. Эти вещества наряду с водой были и останутся, по крайней мере до конца XX в., наиболее доступными и широко используемыми в человеческой деятельности.

Прежде чем перейти к рассмотрению физических и математических основ теории горения, постараемся понять на молекулярном уровне, откуда происходит энергия горения, от выделения которой зависит все остальное: нагрев газа, появление в нем активных химических центров и т. д.

Посмотрим, из чего складываются теплоты основных реакций соединения углерода и водорода с кислородом воздуха.

Запишем в соответствии с данными табл. 1.1 энергетический баланс реакций последовательного окисления твердого углерода, например графита:



$$C_{(т)}+{}^{1}/_{2}O_2=CO+26, \qquad CO+{}^{1}/_{2}O_2=CO_2+68$$

(в этом разделе для краткости опускаем размерность выделяющейся энергии — ккал/моль). Таким образом, в суммарной реакции окисления твердого углерода выделяется 94 ккал/моль:



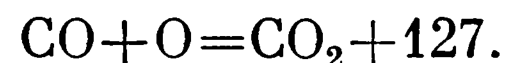
$$C_{(т)}+O_2=CO_2+94.$$

Близка по величине и энергия, выделяющаяся при соединении водорода с кислородом,



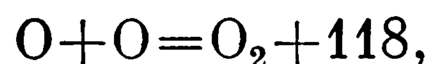
$$2H_2+O_2=2H_2O_{(пар)}+116.$$

Молекула CO является едва ли не самой прочной, ее энергия связи равна 257. (Следующей по прочности является молекула N_2 с энергией связи 226. В обеих молекулах имеются три пары связывающих электронов, на химическом языке — три валентные связи. В молекуле CO сначала один электрон переходит от O к C, после чего O^+ и C^- становятся похожими на атомы азота; это подтверждается наличием у молекулы CO дипольного момента.) В молекуле CO_2 связь второго атома кислорода слабее: согласно табл. 1.1



$$CO+O=CO_2+127.$$

Энергии связи кислорода в этих соединениях сравнимы с энергией связи исходной молекулы кислорода. Так как



$$O+O=O_2+118,$$

то на один атом кислорода приходится всего 59 ккал/моль. В малой энергии связи молекулы кислорода — причина его химической активности и причина применения окисления в качестве источника энергии.

Энергия связи атома углерода в кристаллической решетке графита (а также алмаза и аморфного углерода) очень велика. Сравнительно небольшая энергия реакции $C_{(т)}+{}^1/_2O_2=CO+26$ есть разность двух очень больших величин: из энергии связи CO (256) нужно вычесть половину энергии разрыва O_2 на атомы (59) и вычесть теплоту испарения атома углерода. Собственно, так и определяется теплота испарения, равная 171. Это также очень большая величина.

Превращение твердого углерода и газообразного водорода в углеводородные топлива происходит с малым изменением энергии. С другой стороны, при введении кислорода в органические молекулы типа спиртов, альдегидов и кетонов, органических кислот, углеводов выделяется почти столько же энергии, сколько выделяется при полном сгорании (до CO_2 и H_2O), естественно, при потреблении равного количества кислорода. Поэтому приближенно можно считать, что при полном сгорании любого органического топлива выделяется 100—120 ккал на моль израсходованного кислорода. Исключение составляют только некоторые эндотермические, богатые энергией соединения, такие, например, как ацетилен и дициан, их теплота горения больше.

Неполное сгорание энергетически невыгодно не только в расчете на молекулу горючего, но и на молекулу затраченного кислорода. В реакции $2C_{(т)}+O_2=2CO$ выделяется только 52 ккал/моль вместо 116 при сжигании водорода и 136 при сжигании CO.

Сильная связь атома C в твердом углероде приводит к тому, что углерод не испаряется. Углерод покидает твердое состояние только вместе с кислородом в форме CO или CO_2.

При неполном сгорании и низкой температуре реакция $2CO=CO_2+ +C_{(т)}+41$ энергетически выгодна лишь при расчете на твердый углерод. При расчете на свободный атом углерода соответствующая реакция $2CO=CO_2+C-129$ имеет большой энергетический барьер. Поэтому сажа и копоть при горении образуются лишь от разложения органических молекул, имеющих углеродный скелет, но не из CO.

Теперь обратимся к реакциям окисления с участием азота.

Молекула азота N_2 является очень прочной — ее энергия диссоциации равна 226. Поэтому реакция превращения N_2 и O_2 в $2NO$ является эндотермической и уже по термодинамическим соображениям может идти только при высокой температуре.

Образование высших окислов (NO_2, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5) из азота и кислорода идет практически без изменения энергии (по сравнению с энергией связи N_2 и O_2). Поэтому с энергетической точки зрения кислород, упакованный в соединения с азотом (CH_3-ONO_2 — нитроэфир, $CH_3(C_6H_2)(NO_2)_3$ — тринитротолуол) практически равноценен газообразному кислороду. Встроенный в органическую молекулу, но связанный с азотом кислород позволяет создать вещества, выделяющие большую энергию при перегруппировке молекулы с образованием N_2 и переходом кислорода в молекулы CO_2 и H_2O. По этой причине соединения, в которых кислород связан с азотом (а также с хлором, в группах ClO_3, ClO_4), используются в качестве порохов и взрывчатых веществ. Энергия, выделяющаяся при горении порохов или взрыве, мало отличается от энергии сжигания органических веществ в том количестве кислорода, который связан с азотом. Это простое правило удовлетворительно описывает теплотворные способности большинства порохов и взрывчатых веществ.

Таковы те приближенные, но общие представления о молекулярной энергетике горения, которые нужно иметь в виду.

Адиабатическая температура сгорания

Как рассчитывать разогрев газа, в котором происходит экзотермическая химическая реакция? Пусть в исходной горючей смеси газов заданного состава при постоянном давлении происходит химическая реакция (1. 2). Согласно первому началу термодинамики (1. 25) при проведении изобарического процесса теплосодержание смеси не меняется в течение всего процесса. Приравняем значение полной энтальпии смеси в некоторый момент времени ее значению в исходной смеси, т. е. при температуре газа $T=T_0$ и начальном составе, содержащем N_i^0 молей исходных веществ A_i, вступающих в реакцию, и N_n^0 молей инертных в химическом отношении веществ, не участвующих в химической реакции, и выразим количества образовавшихся веществ через количество одного из прореагировавших веществ, например A_1,

$$\frac{N_1^0-N_1}{\nu_1}=\frac{N_i^0-N_i}{\nu_i} \quad (i=1,\ 2,\dots,\ i_0),$$
$$\frac{N_1^0-N_1}{\nu_1}=\frac{N'_j}{\nu'_j} \quad (j=1,\ 2,\dots,\ j_0). \tag{1.32}$$

Используя определение теплоты реакции (1. 30), получим

$$\sum_{i=1}^{i_0} N_i^0 \int_{T_0}^{T} c_{pi}dT+\sum_{n=1}^{n_0} N_n^0 \int_{T_0}^{T} c_{pn}dT=(N_1^0-N_1)\frac{\tilde{Q}}{\nu_1}. \tag{1.33}$$

Введем средние значения теплоемкостей по интервалу температур от T_0 до T и среднюю молярную теплоемкость при постоянном давлении

$$\bar{c}_{pi,n}=\left(\int_{T_0}^{T} c_{p_{i,n}}(T)\,dT\right)\Big/(T-T_0), \tag{1.34}$$

$$c_p=\left(\sum_{i=1}^{i_0}\bar{c}_{pi}N_i^0+\sum_{n=1}^{n_0}\bar{c}_{pn}N_n^0\right)\Big/N^0 \quad \left(N^0=\sum_{i=1}^{i_0}N_i^0+\sum_{n=1}^{n_0}N_n^0\right). \tag{1.35}$$

Тогда из (1. 33) следует соотношение

$$T-T_0=\frac{Q}{c_p}\frac{N_1^0-N_1}{N^0} \tag{1.36}$$

($Q=\tilde{Q}/\nu_1$ — теплота реакции на моль вещества A_1), устанавливающее связь между разогревом смеси $T-T_0$ и количеством прореагировавшего вещества A_1. Смысл соотношения (1. 36) очевиден. На каждый прореагировавший моль вещества A_1 выделяется тепло Q, так что если прореагировало $N_1^0-N_1$ молей вещества A_1, то общее количество выделившегося тепла равно $Q\,(N_1^0-N_1)$. Это тепло полностью идет на разогрев смеси, поэтому его нужно приравнять величине $N^0c_p\,(T-T_0)$, что и приводит к (1. 36). Соотношение (1. 36), связывающее температуру реагирующей смеси с израсходованием горючего компонента и его теплотворной способностью, носит приближенный характер: при абстрагировании от кинетики процесса необходимо задавать приближенное, осредненное по всему температурному интервалу значение теплоемкости.

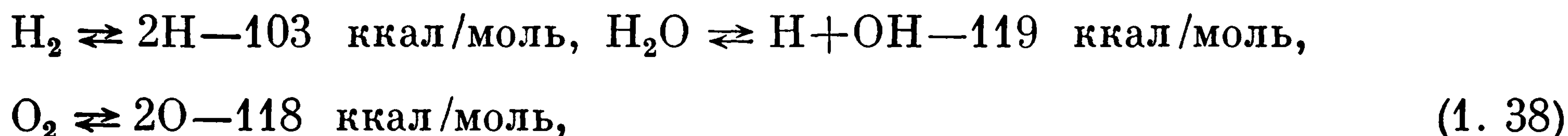
Если в исходной смеси вещество A_1 находилось в недостатке, то максимально возможный разогрев можно получить, положив в (1. 36) $N_1=0$, тогда оно примет вид

$$T_b - T_0 = \frac{Q}{c_p}\frac{N_1^0}{N^0}. \qquad (1.37)$$

Рассмотренный приближенный расчет температуры горения приводит к ее завышению, потому что не учитывает характера химического равновесия при высокой температуре и, в частности, диссоциацию молекул воды, углекислого газа и других основных продуктов горения на более простые соединения, которая идет с затратой значительного количества тепла.

Приближенный расчет становится тем более неточным, чем выше температура горения и ниже давление, т. е. чем благоприятнее условия для сильной диссоциации продуктов горения. Так, при горении в кислороде углеводородных или других высококалорийных топлив температура горения оказывается весьма высокой, и расчет по приближенной формуле (1. 37) приводит к большим ошибкам. Проиллюстрируем это примером. Предположим, что химическая реакция горения протекает полностью и продуктами реакции являются пары воды H_2O, углекислый газ CO_2 или при недостатке кислорода окись углерода CO. Будем считать для оценки, что теплоемкости этих газов постоянны и равны теплоемкости их при начальной температуре смеси, приближенно оценим их значения как $c_p={}^7/_2R$ для CO и H_2 и $c_p=4R$ для H_2O и CO_2. Для стехиометрической водородно-кислородной (гремучей) горючей смеси делением теплоты образования водяного пара 58 ккал/моль на теплоемкость 8 кал/моль·град получим температуру горения 7250 градусов. Для случая полного сгорания твердого углерода в кислороде ($C_т+O_2=CO_2+94$ ккал/моль) получим температуру горения еще больше, 11 750 K. Температуры такого же порядка получаются и для других углеводородных топлив. Приведенные здесь фантастически высокие температуры горения относятся к плазменному состоянию вещества, они не осуществляются в действительности; температуры горения кислородных смесей лежат в пределах 3000÷4000 K.

Главная причина такого сильного отличия заключается в том, что при температурах свыше 3000 K становится весьма существенной диссоциация продуктов горения с затратой энергии. Наряду с «обратными» реакциями горения $2H_2O \rightarrow 2H_2+O_2$, $2CO_2 \rightarrow 2CO+O_2$, $2CO \rightarrow 2C_г+O_2$ в диссоциации большую роль играют реакции с образованием свободных атомов и радикалов



$$H_2 \rightleftarrows 2H - 103 \text{ ккал/моль}, \quad H_2O \rightleftarrows H+OH-119 \text{ ккал/моль},$$

$$O_2 \rightleftarrows 2O - 118 \text{ ккал/моль}, \qquad (1.38)$$

которые, как видно, идут с большими затратами тепла.

Как точно рассчитать равновесный состав и адиабатическую температуру горения? Для этого нужно совместно решить уравнения химической термодинамики — уравнения локального термодинамического равновесия и сохранения элементарного состава и уравнение сохранения энергии — условие равенства исходной полной энтальпии ее конечному значению. Практически расчет можно проводить следующим образом. Задавшись некоторым значением T_b, по исходному составу реагирующей смеси из уравнений равновесия и сохранения числа атомов определяют ее равновесный

состав, соответствующий выбранному значению T_b, а затем подсчитывают полную энтальпию системы. Такой расчет проводится для нескольких температур, так что можно построить кривую зависимости теплосодержания продуктов горения от T_b. То значение температуры T_b, при котором теплосодержание продуктов горения равно начальному, и есть искомая адиабатическая температура сгорания.

Практическое проведение расчета термодинамического состава обычно приходится выполнять на электронно-вычислительной машине — аналитическое решение основной сложной нелинейной системы уравнений удается получить лишь в случае самых простых химических превращений. При этом важно правильно построить вычислительный итерационный процесс, поскольку среди большого количества присутствующих в системе соединений далеко не все играют одинаковую роль. Так, например, температуры горения углеводородно-воздушных смесей таковы, что при термодинамическом равновесии концентрации стабильных продуктов горения CO_2, H_2O, CO, N_2, O_2, H_2 значительно превышают концентрации атомов и радикалов (см. [8, 9]). Поэтому основной реакцией термодинамического равновесия является так называемая реакция водяного пара



$$H_2O+CO \rightleftarrows CO_2+H_2O \qquad (1.39)$$

и в первом приближении можно начинать расчет равновесного состава, считая, что концентрации таких компонентов, как O, H, OH и другие равны нулю. После этого, в следующем приближении, определяются концентрации свободных атомов и радикалов при данных количествах конечных продуктов.

При горении кислородных смесей температуры горения могут быть выше (более 3 000 K), концентрации активных компонентов становятся сравнимыми с концентрациями устойчивых соединений и расчет следует вести с самого начала для полного набора компонентов продуктов горения.

Как уже говорилось, если реакция проводится при постоянном объеме (изохорический процесс) в адиабатически изолированном сосуде, то приток тепла является уже не дифференциалом энтальпии, а дифференциалом внутренней энергии системы E; тепловой эффект при постоянном объеме равен уменьшению внутренней энергии системы.

В этом случае все полученные формулы не изменятся, если заменить c_p на теплоемкость при постоянном объеме $c_v = c_p - R$.

В частности, вместо соотношений (1. 36) и (1. 37) будем иметь

$$T - T_0 = \frac{Q}{c_v}\frac{N_1^0 - N_1}{N^0} = \frac{Q}{c_v}\frac{a_0 - a}{\rho_0}\left(a_0 = \frac{N_1^0}{V},\quad a = \frac{N_1}{V},\quad \rho_0 = \frac{N^0}{V}\right) \qquad (1.40)$$

и

$$T_{bv} - T_0 = \frac{QN_1^0}{c_v N^0} = \frac{Qa_0}{c_v \rho_0}, \qquad (1.41)$$

т. е. T_{bv} больше, чем в случае изобарического процесса. Разница между T_b и T_{bv} объясняется тем, что в изобарическом процессе часть энергии, выделившейся в результате реакции, расходуется на работу расширения газов.

При расчете по точным термодинамическим соотношениям разница в температурах сгорания, подсчитанных при постоянном давлении и постоянном объеме с тем же уровнем начального давления, еще больше в связи с тем, что повышение давления в закрытом сосуде подавляет диссоциацию. Влияние давления на температуру горения является важным фактором

в теории распространения пламени, в котором основное химическое превращение происходит при температурах, близких к температуре горения.

Термодинамический расчет продуктов горения и адиабатической температуры горения является одним из основных при конструировании реактивных двигателей, двигателей внутреннего сгорания, топок и других энергетических установок. Из-за сложности вычислений широко применяются ЭВМ, для которых созданы специальные программы термодинамических расчетов для широкого класса топлив. Разработаны также упрощенные методы термодинамических расчетов (см. [10]), которые отличаются простотой и вместе с тем во многих случаях обеспечивают достаточную точность расчета температуры горения и других теплотехнических величин.

Сложные реакции. Метод квазистационарных концентраций

Большинство химических реакций являются сложными, т. е. включают в себя целый ряд элементарных стадий. Для расчета кинетических кривых сложной реакции при фиксированной температуре нужно проинтегрировать полную систему кинетических уравнений, которая состоит из кинетических уравнений для каждой участвующей в реакции молекулы или атома, записанных с учетом расходования и образования этой частицы во всех элементарных стадиях химического превращения. Порядок полученной системы обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка можно понизить на число линейно независимых уравнений сохранения элементарного состава (1. 1).

Получить аналитическое решение системы кинетических уравнений, описывающих сложную реакцию, удается только в наиболее простых случаях; значительно чаще приходится применять приближенные методы решения. Ситуация еще больше усложняется, когда имеют дело с неизотермическими процессами, и систему кинетических уравнений надо решать совместно с уравнением баланса энергии.

Одним из наиболее употребительных приближенных методов является сформулированный Боденштейном (M. Bodenstein) [11] метод стационарных концентраций. Суть этого метода заключается в том, что концентрации активных промежуточных веществ (ионов, радикалов) считаются стационарными, т. е. их производные по времени в кинетических уравнениях полагаются равными нулю, и соответствующие дифференциальные уравнения заменяются алгебраическими соотношениями, что позволяет понизить общий порядок системы.

Метод стационарных концентраций основан на высокой реакционной способности промежуточных активных веществ: они быстро вступают в реакции с другими веществами, так что за время малого изменения концентраций основных веществ (исходных и продуктов реакции) разность скоростей образования и расходования активных промежуточных частиц становится малой по сравнению с каждой из этих скоростей.

В работах Н. Н. Семенова [12] по цепному самовоспламенению стационарными предполагались концентрации не всех активных веществ, а только наиболее активных, концентрация которых была значительно меньше других. В этом обобщенном варианте метод получил название метода квазистационарных концентраций. Полное математическое обоснование метод квазистационарных концентраций получил только недавно в работе [13] (см. также [14]).

Для более подробного ознакомления с методами кинетических расчетов сложных реакций читатель может обратиться к монографиям [7, 15—18].

Здесь же мы остановимся более детально на важнейшем классе сложных реакций — цепных реакциях, в которых при взаимодействии активных частиц с исходными или промежуточными веществами образуются как продукты реакции, так и новые активные вещества, т. е. по ходу реакции происходит регенерация активных частиц. В качестве примера цепной реакции рассмотрим реакцию водорода с хлором, механизм которой хорошо исследован.

Реакция водорода с хлором как пример цепной неразветвленной реакции

В принципе реакция водорода с хлором может идти через простые двойные столкновения



$$H_2+Cl_2=2HCl, \qquad (1.42)$$

однако цепной процесс, как мы покажем, оказывается гораздо более быстрым, так что реакция (1. 42) не имеет сколько-нибудь существенного значения.

Образование конечного продукта — хлористого водорода — происходит в результате последовательного чередования реакций с участием активных центров — атомарного хлора и атомарного водорода.

Первичными активными центрами являются атомы хлора, образующиеся при диссоциации молекулярного хлора при столкновениях типа



$$Cl_2+M=Cl+Cl+M \quad (k_1), \qquad (1.43)$$

где k_1 — константа скорости реакции, M — некоторая третья частица*. В общей теории цепных реакций процессы типа (1. 43), в которых образуются активные центры, называются реакциями зарождения цепей. Молекула (или атом) M, участвующая в реакции зарождения, необходима для передачи молекуле Cl_2 энергии, необходимой для разрыва химической связи Cl—Cl.

Реакция (1. 43) обратима, т. е. два атома хлора при тройном столкновении могут соединиться в молекулу (рекомбинировать)



$$Cl+Cl+M=Cl_2+M \quad (k_1'). \qquad (1.44)$$

Реакции такого типа, сопровождающиеся исчезновением свободной валентности, называются реакциями обрыва цепей. Однако в присутствии молекулярного водорода атомы хлора могут реагировать иным путем, а именно



$$Cl+H_2=HCl+H \quad (k_2). \qquad (1.45)$$

Несмотря на то что концентрация атомов Cl очень мала и число столкновений $Cl+H_2$ поэтому намного меньше, чем число столкновений молекул хлора с молекулами водорода, реакция (1. 45) вследствие малого значения энергии активации ($E\approx 5$ ккал/моль) идет гораздо быстрее, чем простая бимолекулярная реакция H_2+Cl_2, для которой энергия активации составляет приблизительно 40 ккал/моль.

Однако даже этого обстоятельства недостаточно для объяснения большой скорости всего процесса; хотя атомы хлора и реагируют быстро, но образуются они очень медленно.

* Образованием атомарного водорода по реакции $H_2+M=H+H+M$, аналогичной (1.43), можно пренебречь в силу гораздо большей прочности связи молекулы H_2 (энергия связи 103 ккал/моль) по сравнению с 57 ккал/моль для молекулы Cl_2.

Уравнение реакции (1. 45) показывает, что при образовании конечного продукта — хлористого водорода — возникает новый активный центр — атом водорода, который далее реагирует по реакции



$$H+Cl_2=HCl+Cl \quad (k_3) \tag{1. 46}$$

с еще большей скоростью, чем атом хлора с водородом.

Таким образом, любой из имеющихся в системе атомов хлора, вступая в реакцию (1. 45), за которой неизбежно следует реакция (1. 46), восстанавливается после образования двух молекул HCl. На это указывает и запись общего баланса реакций (1. 45) и (1. 46)



$$Cl+H_2+Cl_2=2HCl+Cl. \tag{1. 47}$$

Регенерируемый атом хлора опять вступает в реакцию (1. 45) и т. д. Небольшое количество атомов хлора все время ведет реакцию, причем сами эти атомы практически не расходуются, количество их примерно постоянно. Такой механизм химического превращения обеспечивает большую скорость всего процесса.

Реакции типа (1. 45) и (1. 46), характеризующиеся сохранением свободной валентности, называются реакциями продолжения цепей. Определим теперь концентрацию атомов хлора в системе и найдем выражение для скорости реакции.

Применим метод стационарных концентраций. Полагая

$$\frac{d[H]}{dt}=k_2[Cl][H_2]-k_3[H][Cl_2]=0, \tag{1.48}$$

$$\frac{d[Cl]}{dt}=2k_1[Cl_2][M]-2k_1'[Cl]^2[M]=0, \tag{1.49}$$

найдем стационарные концентрации активных центров — атомов водорода и хлора

$$[H]=\frac{k_2}{k_3}[H_2]\left(\frac{k_1}{k_1'}\right)^{1/2}[Cl_2]^{-1/2}, \qquad [Cl]=\left(\frac{k_1}{k_1'}\right)^{1/2}[Cl_2]^{1/2}. \tag{1. 50}$$

Полную скорость процесса

$$W=\frac{d[HCl]}{dt}=k_2[Cl][H_2]+k_3[H][Cl_2] \tag{1. 51}$$

после подстановки стационарных концентраций (1. 50) можно представить в виде

$$W=2k_2\left(\frac{k_1}{k_1'}\right)^{1/2}[Cl_2]^{1/2}[H_2]. \tag{1. 52}$$

Из (1. 52) видно, что реакция имеет первый порядок по водороду и порядок $^1/_2$ по концентрации молекулярного хлора. Формально в этом можно видеть указание на то, что реакция идет через атом хлора. Однако выводы такого рода можно делать с большой осторожностью — если в выражение для скорости реакции входит дробная степень концентрации исходного вещества, то это является лишь указанием на сложный, как правило, цепной характер реакции. Однако отсутствие дробной степени отнюдь не устраняет возможность сложного механизма с участием промежуточных активных веществ.

Оценим численное значение скорости образования хлористого водорода. Отношение k_1/k'_1 в выражении для [Cl] есть константа равновесия реакции $2Cl \rightleftarrows Cl_2$, равная [4]

$$K_1 = 2{,}5 \cdot 10^{25} e^{-56800/RT} \text{ см}^{-3}, \tag{1.53}$$

k_2 — константа бимолекулярного элементарного акта, равна

$$k_2 = 10^{-10} e^{-6000/RT} \text{ см}^3/\text{сек}. \tag{1.54}$$

Подставляя эти значения в (1. 52), получим

$$W = 10^3 e^{-34400/RT} [Cl_2]^{1/2} [H_2]. \tag{1.55}$$

При температуре $T = 600$ К и начальных концентрациях хлора и водорода $[H_2]_0 = [Cl_2]_0 = 0{,}7 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ (давление $P = 1$ атм) это дает начальную, максимальную скорость реакции $W_0 \approx 6{,}5 \cdot 10^{18}$ 1/см^3·сек, что примерно в 10^6 раз больше, чем скорость простой бимолекулярной реакции $H_2 + Cl_2$. Время реакции при этом давлении порядка 1 сек.

Если смесь водорода с хлором поддерживается при постоянной температуре и в начальный момент атомы отсутствовали, то скорость реакции сначала возрастает до величины, близкой к W_0, а затем, по мере расходования исходных веществ, медленно падает, приближаясь к нулю. Рост скорости в начале процесса происходит за время, необходимое для образования достаточного, равновесного количества атомов хлора.

Окисление азота при горении. Обратимая реакция при переменной температуре

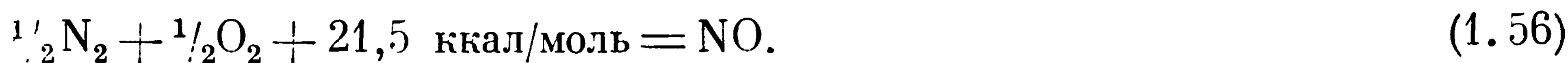
Другой пример цепной неразветвленной реакции — реакция окисления азота.

Окисление азота, сопровождающееся образованием окиси азота NO, приобрело особое значение в последнее время. Исследования медиков показали, что окись азота оказывает отрицательное влияние даже в очень малых концентрациях. Образование окиси азота неизбежно, когда в качестве окислителя применяется воздух, содержащий 78% азота. К тому же для обеспечения полноты горения соотношение горючего и воздуха регулируется так, что в продуктах горения остается некоторый избыток кислорода.

Продукты горения угля содержат наряду с окисью азота двуокись серы (сернистый ангидрид). До недавнего времени считалось, что сера и ее окислы представляют бо́льшую опасность. Однако SO_2 можно поглощать водой или (в горячем виде) известняком, тогда как NO в воде растворяется слабо.

При больших концентрациях NO окисляется дальше по реакции $NO + O_2 = 2NO_2$. Наличие NO_2 легко обнаруживается по желтой окраске дымовых газов. Двуокись азота NO_2 легко поглощается водой или щелочными растворами. Однако окисление $NO \rightarrow NO_2$ является истинной тримолекулярной реакцией и потому при малой концентрации NO идет весьма медленно. Поэтому особую роль приобретает процесс окисления азота и выяснение тех условий, при которых эта реакция подавлена.

Итак, при нагревании воздуха до температуры в несколько тысяч градусов в нем протекает химическая реакция



$$\tfrac{1}{2}N_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + 21{,}5 \text{ ккал/моль} = NO. \tag{1.56}$$

Эта реакция была подробно изучена в работе Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова, Д. А. Франк-Каменецкого [19]. Если предположить, что она протекает при соударении молекул N_2 и O_2, то получается значение скорости реакции в тысячу раз меньше того, которое наблюдается в опытах. При этом

теплота активации, взятая из опыта, составляет приблизительно 135 ккал/моль. В действительности, по-видимому, теплота активации прямой бимолекулярной реакции больше и эта реакция играет еще меньшую роль.

Было показано, что образование окиси азота происходит в ходе цепной неразветвленной реакции с участием свободных радикалов атомов O и N:



$$O + N_2 \rightleftarrows NO + N - 75 \text{ ккал/моль} \quad (k_1,\ k_1'), \tag{1.57}$$



$$N + O_2 \rightleftarrows NO + O + 32 \text{ ккал/моль} \quad (k_2,\ k_2'). \tag{1.58}$$

Здесь теплоты реакций вычислены по известным энергиям диссоциации молекул N_2 — 226 ккал/моль, NO — 151 ккал/моль, O_2 — 118 ккал/моль (см. табл. 1.2). Скорость образования окисла азота лимитируется первой эндотермической стадией (1. 57). Потребление атома O в реакции (1. 57) восполняется его образованием в реакции (1. 58): атом N, образовавшись в первой реакции, тут же реагирует с молекулярным кислородом, что приводит к регенерации активного атома O.

В соответствии с методом стационарных концентраций

$$-\frac{d[N]}{dt} = -k_1[O][N_2] + k_1'[NO][N] + $$
$$+ k_2[N][O_2] - k_2'[NO][O] = 0, \tag{1.59}$$

откуда можно выразить концентрацию атомов N через стационарную концентрацию атомов кислорода

$$[N] = \frac{k_1[N_2] + k_2'[NO]}{k_1'[NO] + k_2[O_2]}[O]. \tag{1.60}$$

Подставляя это выражение в кинетическое уравнение для окиси азота

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1[O][N_2] + k_2[N][O_2] - k_1'[NO][N] - k_2'[NO][O], \tag{1.61}$$

получаем

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2\,\frac{k_1k_2[N_2][O_2] - k_1'k_2'[NO]^2}{k_2[O_2] + k_1'[NO]}[O] \approx 2\left(k_1[N_2] - \frac{k_1'k_2'[NO]^2}{k_2[O_2]}\right)[O]. \tag{1.62}$$

Поскольку константы k_1' и k_2, определяющие скорость экзотермических реакций атома с молекулой, имеют одинаковый порядок величин, а концентрация окисла азота намного меньше концентрации молекулярного кислорода (равновесные концентрации окиси азота при температурах от 3000 до 10 000 K и атмосферном давлении не превышают нескольких процентов), то в (1. 62) в знаменателе отброшен член k_1' [NO].

Используя принцип детального равновесия для реакций (1. 57), (1. 58) и реакции $O_2 \rightleftarrows 2O$ $(k_3,\ k_3')$, в соответствии с которым

$$K_1 = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{(NO)(N)}{(O)(N_2)}, \qquad K_2 = \frac{k_2}{k_2'} = \frac{(NO)(O)}{(O_2)(N)}, \qquad K_3 = \frac{k_3}{k_3'} = \frac{[O]^2}{[O_2]} \tag{1.63}$$

(круглые скобки обозначают равновесные концентрации), приведем уравнение (1. 62) к виду

$$\frac{d[NO]}{dt} = k'[N_2][O_2] - k[NO]^2 = k\{(NO)^2 - [NO]^2\}, \tag{1.64}$$

где

$$k' = 2\frac{k_1 K_3^{1/2}}{[O_2]^{1/2}} = \frac{1,1 \cdot 10^3}{[O_2]^{1/2}} e^{-\frac{135\,000}{RT}},$$
$$k = \frac{k'}{K_1 K_2} = \frac{2k_1' k_2' K_3^{1/2}}{k_2 [O_2]^{1/2}} = \frac{53}{[O_2]^{1/2}} e^{-\frac{92\,000}{RT}}. \qquad (1.65)$$

Здесь значения k' и k (в см^3/сек) взяты из эксперимента [19] ($[O_2]$ в 1/см^3, $R=2$ кал/моль·град). Выражение (1. 64) для скорости реакции отличается от кинетического уравнения бимолекулярной реакции N_2 и O_2 тем, что константы скорости зависят от концентрации одного из исходных реагентов — кислорода; это следствие цепного характера реакции.

Опытное значение энергии активации для реакции образования окиси азота составляет 135 ккал/моль. Как следует из выражения (1. 65), для k' температурная зависимость этой реакции определяется температурной зависимостью константы равновесия K_3, зависящей от температуры как exp ($-61\,000/RT$) (значение 61 ккал/моль — это эффективная энергия образования одного атома кислорода при температурах 2000—5000 K), и константы скорости k_1. Таким образом, энергия активации первой стадии (1. 57) реакции окисления азота равна $E_1=135-61=74$ ккал/моль, что совпадает с теплотой эндотермической реакции (реакция, обратная (1. 57), идет практически с нулевой энергией активации). Последующие эксперименты (см., например, [18]) подтвердили основные представления о реакции окисления азота, изложенные в работе [19].

В литературе высказывалось также предположение, что химическая энергия горения может передаваться азоту, причем равновесие в реакции с возбужденным азотом — $N_2^*+O_2=2NO$ — смещено вправо по сравнению с той же реакцией, в которой участвует «равновесный» азот — $N_2+O_2=2NO$. (Термин «равновесный» азот означает, что распределение молекул азота по поступательной энергии и по уровням вращательного, колебательного и электронного возбуждения соответствует распределению Максвелла—Больцмана при температуре горения; возбужденный N_2^* мог бы иметь избыток колебательной или электронной энергии.) При таком предположении следовало ожидать получение окиси азота NO в количестве, превышающем термодинамически равновесную величину. Тщательные опыты в очень широком диапазоне условий (при разном составе горючего, соотношении горючего и кислорода, разной температуре горения и давлении) показали, однако, что выход NO никогда не превышает равновесное содержание его при температуре горения. Этот вывод согласуется с механизмом неразветвленной цепи, принятым для реакции окисления азота.

Сверхравновесное образование окиси азота может наблюдаться только при прямом резонансном возбуждении колебаний молекул азота с помощью электронного удара в плазме или с помощью лазерного облучения. Доказательством роли колебательного возбуждения являются специфические изотопные эффекты в этих условиях (передача энергии от $N^{14}N^{14}$ к $N^{14}N^{15}$ и преимущественное образование $N^{15}O$). Более подробное обсуждение этих вопросов см. в обзоре [20].

Отметим, что в пламени, распространяющемся по смеси азота и кислорода, концентрация атомов кислорода может превысить равновесную, однако избыточная энергия атомов кислорода не используется для образования сверхравновесного количества окиси азота. Избыток O по сравнению с равновесным по реакции $O_2 \rightleftarrows O+O$ при температуре горения может увеличить

только скорость образования NO, но при этом увеличится и скорость распада NO. Увеличение скорости образования NO непосредственно во фронте пламени, по-видимому, наблюдалось экспериментально (см. [21]).

В заключение остановимся вкратце на учете того факта, что реакция в пламени и при взрыве происходит в режиме переменной температуры.

В первом приближении можно считать, что температура сперва мгновенно возрастает, достигая максимального значения, а затем плавно падает. По мере падения температуры уменьшается и равновесная концентрация окиси азота. В начале процесса при $t=0$ $[NO]_0=0$, $(NO)_0\neq 0$ и, следовательно, идет образование окиси азота. В конце процесса, после падения температуры, $[NO]_\infty\neq 0$ — остается определенное количество окиси азота, несмотря на то, что равновесная концентрация при низкой температуре экспоненциально мала и можно считать $(NO)_\infty=0$. Следовательно, всегда есть более или менее существенная стадия, когда образование окиси азота сменяется ее разложением, так как в ходе падения температуры достигается сперва $[NO]=(NO)$, а затем и $[NO]>(NO)$.

Тот факт, что в конце процесса остается определенное количество неразложившейся окиси азота, называют закалкой. Факт закалки связан с наличием большой теплоты активации реакции разложения окиси азота. Именно по этой причине в конечном состоянии при низкой температуре разложение окиси азота останавливается, несмотря на то что окись азота при этом термодинамически неустойчива и должна была бы исчезнуть, если бы скорость реакции оставалась конечной.

Запишем уравнение кинетики (1. 64) с константами (1. 65) в виде

$$\frac{d[NO]}{dt}=k_0e^{-\frac{A}{RT}}\left\{\beta[N_2][O_2]e^{-\frac{2Q}{RT}}-[NO]^2\right\}, \tag{1.66}$$

где k_0 и β — константы.

Зададимся предположением о мгновенном нагревании реагирующей смеси до температуры T_b, последующем плавном охлаждении и законом охлаждения

$$t\geqslant 0, \qquad \frac{1}{T}=\frac{1}{T_b}+\alpha t. \tag{1.67}$$

Здесь закон охлаждения, получающийся из дифференциального уравнения

$$\frac{dT}{dt}=-\alpha T^2, \tag{1.68}$$

выбран из соображений математического удобства: этот закон позволяет существенно упростить исследование уравнения кинетики.

Подстановка (1. 67) в уравнение кинетики (1. 66) позволяет получить уравнение вида

$$\frac{dy}{dt}=k_0'f(t)\{[x_0\varphi(t)]^2-y^2\}=k^0[x^2(t)-y^2], \tag{1.69}$$

где

$$\begin{aligned} &y=[NO], \qquad k_0'=k_0\exp(-A/RT_b), \qquad f(t)=\exp(-\alpha At/R),\\ &x_0=\sqrt{\beta[N_2][O_2]}\exp(-Q/RT_b), \qquad \varphi(t)=\exp(-\alpha Qt/R). \end{aligned} \tag{1.70}$$

Здесь y — фактическая концентрация окиси азота, $k^0=k_0'f(t)$ — скорость разложения и $k^0x^2=k_0'x_0^2f\varphi^2$ — скорость образования окиси азота. При этом

мы выделили значения k^0 $(t=0)=k'_0$ и x $(t=0)=x_0$, так что функции f и φ удовлетворяют условию $f(0)=\varphi(0)=1$. Уравнение (1. 69) нужно решать с условием $t=0$, $y=0$ и решение вести до $t=\infty$, причем при $t=\infty$ $f(\infty)=\varphi(\infty)=0$. Поэтому на бесконечности y стремится к некоторой константе, которую и нужно определить.

Равновесную концентрацию окиси азота запишем в виде

$$x=\sqrt{\beta[N_2][O_2]}\,e^{-\frac{Q}{RT_b}}e^{-\frac{Q}{R}\alpha t}=x_0e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\tau=R/Q\alpha), \tag{1.71}$$

т. е. она падает экспоненциально. Зная величину α в законе охлаждения можно найти время τ, за которое в e раз падает равновесная концентрация NO. Поскольку $A\approx 4Q$, то скорость разложения окиси азота $k^0=k'_0\exp\times\times(-4t/\tau)$ за это время уменьшится в e^4 раз. Вводя характерное время τ и $Y=y/x_0$, $\theta=t/\tau$, приведем уравнение (1. 69) и начальное условие к виду

$$\frac{dY}{d\theta}=k'_0x_0\tau e^{-4\theta}(e^{-2\theta}-Y^2), \qquad \theta=0, \quad Y=0. \tag{1.72}$$

В задаче (1. 72) содержится безразмерный параметр $B=k'_0x_0\tau$, от которого зависит решение. Не решая уравнение, можно сказать, что

$$Y_\infty=f(B), \quad \text{т. е.} \quad [NO]_\infty=(NO)_0 f(k'_0(NO)_0\tau). \tag{1.73}$$

Параметр B характеризует безразмерную скорость реакции. При малом B образование NO мало, а разложением NO можно совсем пренебречь. Тогда

$$f(B)=(^1/_6)\,B, \quad [NO]_\infty=(^1/_6)\,\tau k'_0\,(NO)_0. \tag{1.74}$$

В современных энергетических аппаратах осуществляется именно такая ситуация. Однако при высокой температуре горения, в частности в магнитогидродинамических генераторах электроэнергии, имеет место ситуация, когда $B\gg 1$.

В этом случае сначала за безразмерное время порядка $\theta\sim B^{-1}$ достигается равновесие, т. е. Y $(\theta\sim B^{-1})\cong 1$, но затем по мере падения температуры убывает равновесная концентрация (как $\exp(-\theta)$) и фактическая концентрация также убывает, оставаясь примерно равной равновесной. Поэтому при большом $B\gg 1$ конечная величина Y_∞ оказывается падающей функцией B. Это значит, что кривая $f(B)$ сперва растет с ростом B, а затем достигает максимума и убывает.

Заметим, что закон убывания $f(B)$ при $B\gg 1$ можно найти, не интегрируя уравнение. Для этого рассмотрим одну и ту же смесь с одинаковой скоростью охлаждения и данными $[N_2]$ и $[O_2]$. При этом

$$(NO)_0\sim e^{-\frac{Q}{RT_b}}, \qquad B\sim e^{-\frac{A+Q}{RT_b}}\approx e^{-\frac{5Q}{RT_b}}, \tag{1.75}$$

тогда

$$[NO]_\infty=[NO]_0 f(B)=\text{const}\cdot e^{-\frac{Q}{RT_b}}f\left(\text{const}\cdot e^{-\frac{5Q}{RT_b}}\right). \tag{1.76}$$

В режиме $B\gg 1$ конечный выход $[NO]_\infty$ не должен зависеть от начальной температуры T_b. Этот вывод с очевидностью следует из того, что при $B\gg 1$ есть период, когда $[NO]=(NO)$ — концентрация окиси азота не отличается от равновесной. Изменение T_b только изменит длительность этого периода, но не повлияет на тот более поздний момент, когда произойдет отрыв $[NO]$ от (NO), т. е. произойдет закалка.

Но для того, чтобы выражение для $[NO]_\infty$ в (1.76) не зависело от T_b нужно, чтобы $f(B)=\mathrm{const}\cdot B^{-1/5}$.

Таков асимптотический режим закалки быстрой реакции. Из (тривиальной) независимости $[NO]_\infty$ от T_b следует (нетривиальная!) зависимость

$$[NO]_\infty \sim [N_2]^{2/5}[O_2]^{2/5}\tau^{-1/5}. \qquad (1.77)$$

Подробно теория закалки окиси азота рассмотрена в книге [19].

Рассмотренные выше цепные реакции взаимодействия хлора с водородом и окисления азота относятся к числу неразветвленных цепных реакций — каждое исчезновение активного центра в элементарном акте превращения сопровождается регенерацией строго одного нового активного центра.

Другой класс цепных реакций, открытый Н. Н. Семеновым, составляют разветвленные цепные реакции, закономерности протекания которых мы рассмотрим при анализе цепного самовоспламенения в смеси водорода с кислородом.

§ 2. Самоускоряющиеся химические реакции и критические явления — взрыв и самовоспламенение. Теория Н. Н. Семенова

Существуют химические реакции, медленно развивающиеся во времени, и химические реакции, протекающие «взрывообразно» и сопровождающиеся обычно какими-либо неожиданными проявлениями — вспышкой, звуковыми эффектами и т. п.

Особенности взрывных реакций

В чем же отличие взрывной реакции от реакции медленной? Для ответа на этот вопрос рассмотрим поведение во времени концентрации реагирующего вещества и скорости химического превращения для той и другой реакции.

Типичные кинетические кривые невзрывной реакции приведены на рис. 1.2. Концентрация постепенно уменьшается в ходе реакции, в результате чего скорость реакции также уменьшается. При более высокой температуре (кривая *1* получена при температуре —5° С, кривая *2* — при 0° С, кривая *3* — при +7° С) кинетические кривые спадают быстрее, при более низкой температуре процесс затягивается во времени. Увеличение скорости реакции при повышении температуры происходит постепенно и плавно (на каждые 10° скорость реакции увеличивается примерно вдвое); такие же закономерности присущи невзрывным реакциям в газах, например реакции H_2+J_2.

Существенные особенности взрывных реакций были отмечены еще в середине прошлого столетия Бунзеном (R. W. Bunsen) и Вант-Гоффом (I. H. Van't Hoff). В зависимости от температуры скорость реакции меняется очень резко; так, например, при комнатной температуре и атмосферном давлении водород с кислородом практически не реагируют в течение многих лет. При повышении температуры скорость реакции остается неизмеримо малой вплоть до некоторого критического значения, которое зависит от условий проведения опыта. Например, для стехиометрической смеси водорода с кислородом — так называемой «гремучей смеси» — при атмосферном давлении это критическое значение составляет около 550° С. При более высоких температурах, даже если превышение над критическим значением составляет лишь несколько градусов, гремучая смесь реагирует очень быстро, давление резко повышается, и может произойти разрыв сосуда. Скорость реакции при таком взрыве настолько велика, что исследователи прошлого века не могли подробно изучить ее кинетику.

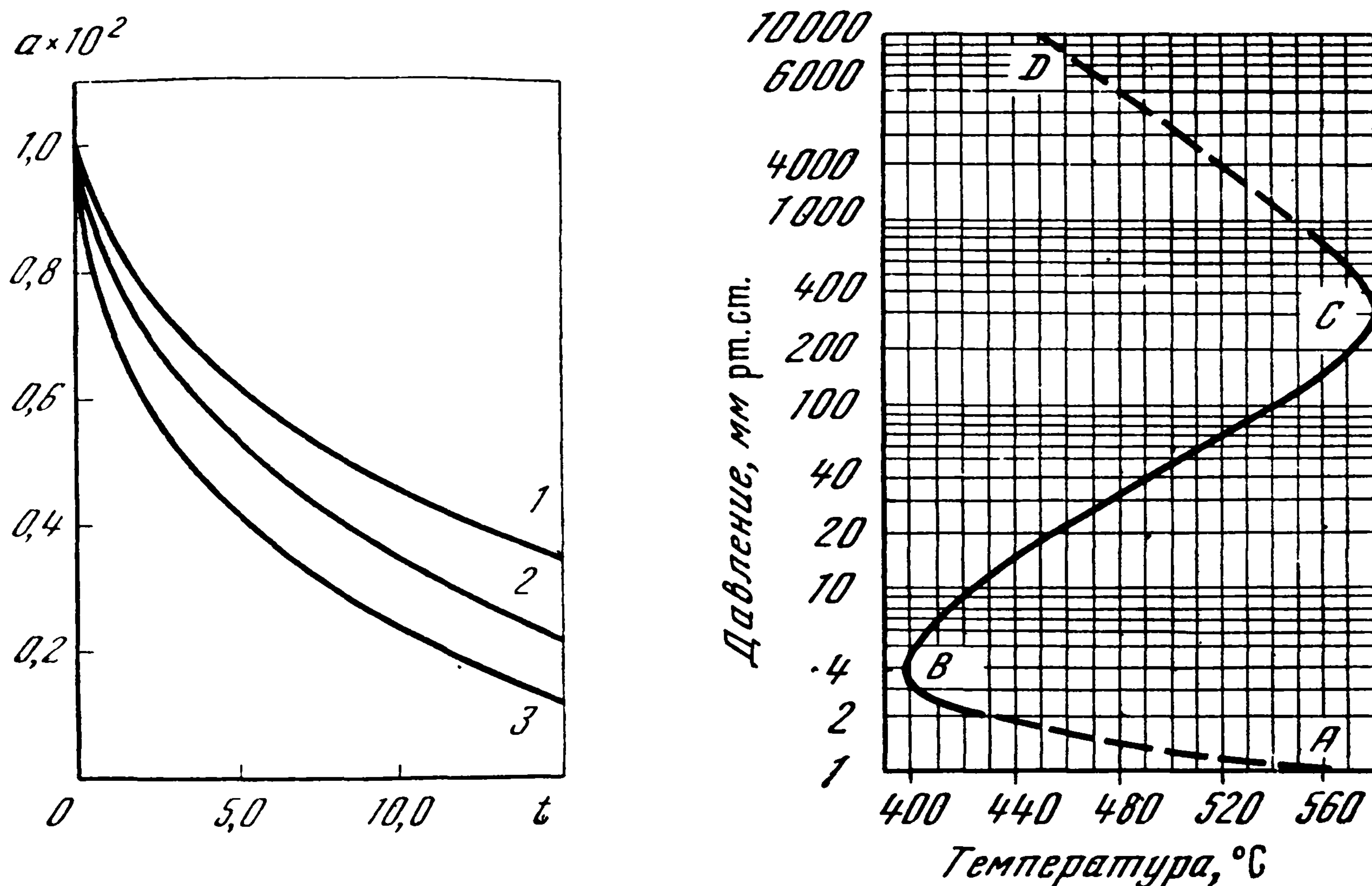


Рис. 1.2

Типичные кинетические кривые невзрывной реакции

Данные по реакции салицилового альдегида с $NH_4OH \times HCl$ в 75%-ном этиловом спирте [7], *a* в моль/л, *t* в сек. Кривая *1* получена при температуре —5° С, *2* — при 0° С, *3* — при +7° С

Рис. 1.3

Пределы воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом

Справа от кривой *ABCD* — область воспламенения, слева — область медленного протекания реакции

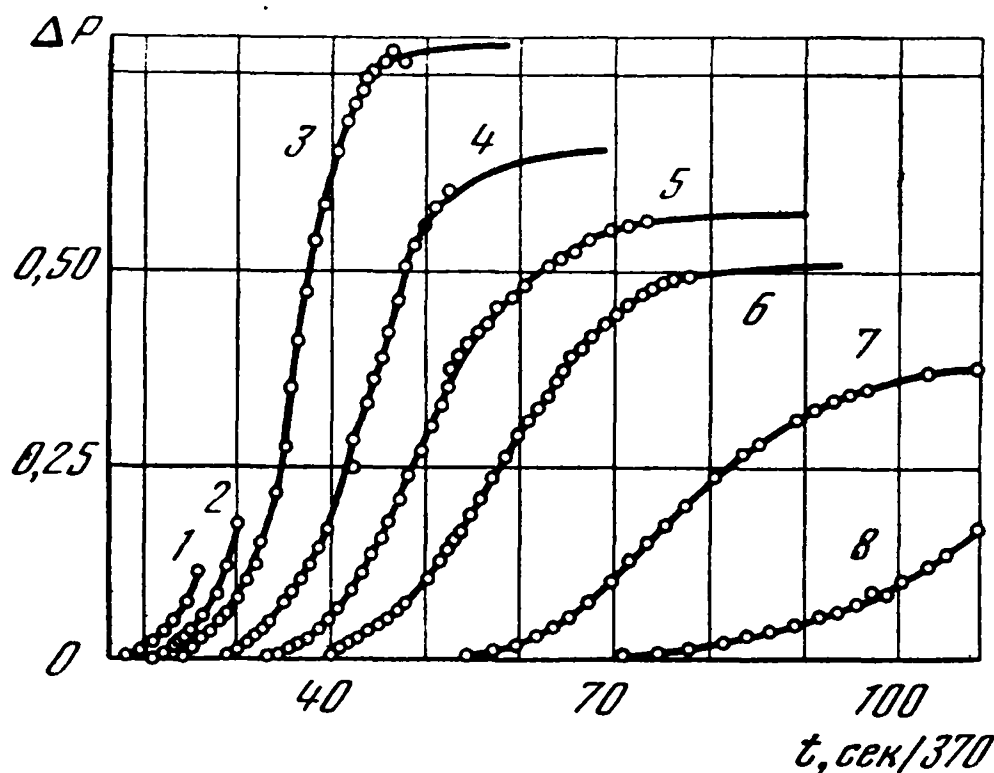


Рис. 1.4

Кинетические кривые реакции горения стехиометрической смеси водорода с кислородом при 485° С

Начальные давления: 8,2 (*1*); 7,8 (*2*); 7,4 (*3*); 7,1 (*4*); 6,8 (*5*); 6,4 (*6*); 6,1 (*7*); 5,8 мм рт. ст. (*8*) [23]

Итак, в отличие от обычной реакции взрывная реакция характеризуется следующим основным признаком — наличием такой температуры, при которой очень резко, практически скачком, меняется скорость реакции. Эта температура называется температурой воспламенения.

Такое же резкое изменение скорости реакции можно получить, если менять давление при данной температуре. При некоторых давлениях реакция совсем не идет или идет очень медленно, но достаточно иногда лишь весьма незначительного изменения давления, чтобы реакция прошла за малое время. При наблюдении за взрывной реакцией первое впечатление таково, что при температуре и давлении ниже критических в смеси ничего или почти

ничего не происходит, но по достижении критических параметров мгновенно реагирует сразу все. Такая черта процесса и дала основание назвать реакции взрывными.

При экспериментальном изучении реакции водорода с кислородом были обнаружены три предела воспламенения (взрыва), которые удобно проиллюстрировать в виде диаграммы «давление — температура».

Пределы воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом приведены на рис. 1.3 [22]. Если начальным давлению и температуре смеси отвечает точка, лежащая справа от кривой $ABCD$, то происходит воспламенение; участок AB соответствует первому, BC — второму и CD — третьему пределам воспламенения. Область между первым и вторым пределами называют полуостровом воспламенения. Кривые AB и CD частично экстраполированы.

Кинетические кривые реакции горения водорода в области воспламенения выглядят следующим образом: в течение какого-то определенного промежутка времени t_i, называемого периодом индукции, реакция практически не идет, заметить ее не удается, концентрация постоянна, потом наступает быстрая реакция, которая заканчивается за очень малое время. На рис. 1.4 приведены кинетические кривые реакции горения стехиометрической смеси водорода с кислородом. По оси ординат отложена величина ΔP, равная уменьшению общего давления в реагирующей смеси по сравнению с начальным давлением. Данные рис. 1.4 взяты из работы А. А. Ковальского [23], который первым экспериментально показал возможность цепного воспламенения в изотермических условиях.

Итак, на примере реакции водорода с кислородом мы можем отметить две характерные особенности взрывных реакций: наличие периода индукции и существование критических условий, т. е. таких параметров системы, которые отделяют область взрывного протекания реакции от области, в которой реакция практически не идет.

Перейдем теперь к выяснению физических причин, вызывающих эти особенности взрывных реакций.

Цепное самовоспламенение. Реакция окисления водорода

Очень часто взрывной ход реакции объясняется цепным характером ее, зависимостью скорости реакции от концентрации активных центров (атомов, радикалов), образующихся во время реагирования. На этом типе реакций, к которому относится и реакция окисления водорода, мы прежде всего и остановимся.

Итак, цепные реакции идут через образование активных частиц. В ходе реакции количество их может увеличиться по двум причинам. Во-первых, активные частицы могут образоваться в результате теплового движения независимо от цепной реакции, поскольку молекулы исходного вещества при ударе друг о друга могут диссоциировать; скорость этого процесса мала. Во-вторых, может быть разветвление цепи, т. е. элементарный химический акт с участием одного активного атома или радикала, который приводит к образованию двух атомов (или свободных радикалов)*. Скорость образования активных частиц по этому пути пропорциональна их концентрации. Наличие такого источника новых частиц, пропорционального концентрации имеющихся активных частиц, весьма существенно и определяет основные

* Разветвление всегда происходит за счет энергии реакции. С точки зрения материального баланса возможна, например, реакция $H+H_2=3H$, энергетически она невозможна, но возможна, например, реакция $H+3H_2+O_2=3H+2H_2O$.

черты цепной кинетики. Кроме процессов, порождающих активные частицы, всегда есть процессы, которые приводят к их гибели. Если активный центр выводится из реакции при столкновении со стабильной молекулой или в результате диффузии к стенкам сосуда, то скорость этого процесса тоже пропорциональна концентрации активных центров. Выражение для изменения концентрации активных центров во времени имеет, следовательно, такой вид:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 + fn - gn, \tag{2.1}$$

где W_0 — скорость зарождения активных центров, f и g — константы скоростей процессов разветвления и обрыва цепей.

Обозначив $f - g = \varphi$, получим

$$\frac{dn}{dt} = W_0 + \varphi n. \tag{2.2}$$

Изменение внешних условий (температуры, давления) вызывает изменение обеих величин f и g, причем f, т. е. константа, характеризующая процесс, который приводит к образованию новых активных центров через разветвление цепей, как правило, в большей степени зависит от температуры, чем g — константа реакции обрыва цепей. Это объясняется тем, что для гибели активного центра не нужна энергия активации (такие реакции идут без разрыва связи). Поэтому разность $f - g = \varphi$ с повышением температуры меняет знак: при низкой температуре она отрицательна, при высокой — положительна. Из рассмотрения выражения (2. 2) при естественном начальном условии $t=0$, $n=0$ следует, что при $\varphi < 0$, т. е. при низких температурах, концентрация активных центров стремится к пределу $W_0/(-\varphi)$, оставаясь малой величиной, при этом $dn/dt \to 0$.

При $\varphi > 0$, наоборот, скорость образования и концентрация активных центров непрерывно растут. Таким образом, в зависимости от знака φ тип решения резко меняется. Температура, при которой φ обращается в нуль, и будет как раз той критической температурой, ниже которой взрыв невозможен.

Эти качественные соображения объясняют существование области воспламенения гремучей смеси (см. рис. 1.3) при фиксированном начальном давлении и переходе начальной температуры через критическое значение, которому соответствует $\varphi = 0$.

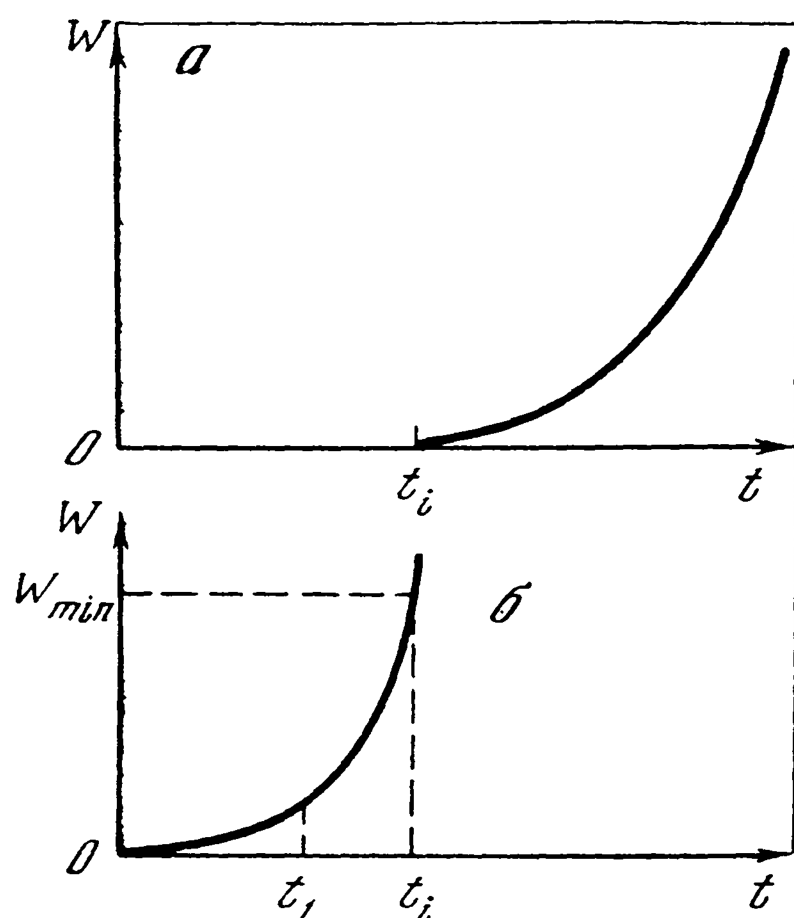
Рассмотрим подробнее свойства кинетических кривых при различных φ. Для этого найдем интеграл уравнения (2. 2), удовлетворяющий условию $n=0$ при $t=0$:

$$n = \frac{W_0}{\varphi}(e^{\varphi t} - 1). \tag{2.3}$$

Скорость реакции, т. е. скорость образования конечных продуктов, равна

$$W = \nu f n = \frac{\nu f W_0}{\varphi}(e^{\varphi t} - 1), \tag{2.4}$$

где ν — целое число порядка единицы, указывающее, сколько молекул конечного продукта образуется в результате вступления в реакцию одного активного центра.



← **Рис. 1.5**

Поведение скорости цепной разветвленной реакции во времени

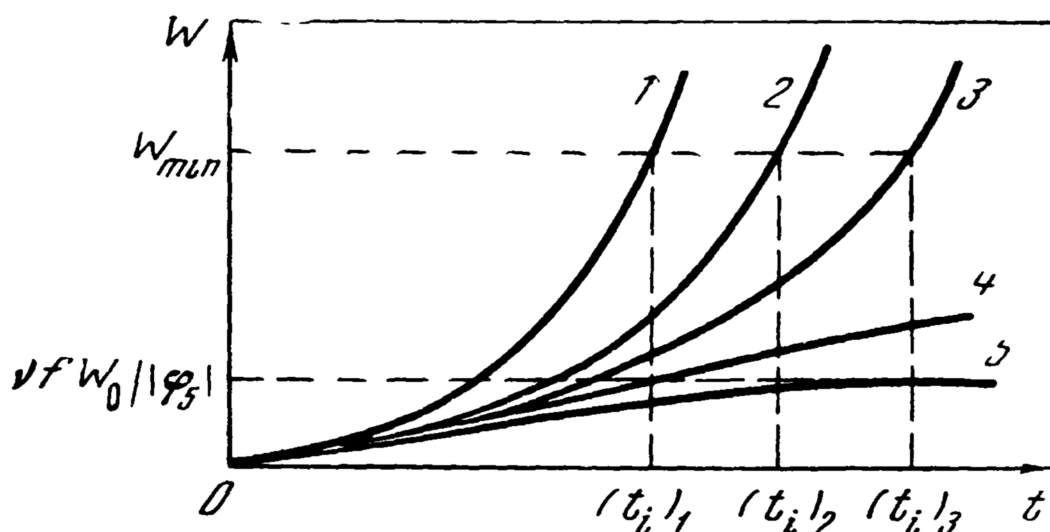


Рис. 1.6

Временная зависимость скорости цепной разветвленной реакции при различных значениях параметра φ
Кривые *1—5* соответствуют $\varphi_1 > \varphi_2 > \varphi_3 > \varphi_4 > 0$, $\varphi_5 < 0$

Если $\varphi > 0$, т. е. если разветвление цепей происходит быстрее, чем их обрыв, то n экспоненциально растет со временем, так же, как и скорость реакции. На первых стадиях реакции, пока происходит накопление активных центров, скорость оказывается все же ниже предела измерений, так как W_0 для взрывных реакций очень мала и мы практически не можем заметить превращения. По прошествии некоторого времени скорость достигает измеряемых значений и продолжает неограниченно расти*. Это время соответствует введенному выше, при рассмотрении экспериментальных результатов, понятию периода индукции t_i.

Кривая зависимости скорости образования конечных продуктов от времени при $\varphi > 0$ приведена на рис. 1.5, *а*. На рис. 1.5, *б* в сильно увеличенном по оси ординат масштабе приведен начальный участок этой кривой. Скорость растет по экспоненциальному закону. По истечении времени t_i скорость становится равной наименьшему доступному нашим измерительным методам значению $W_{\min}$. Только после этого момента мы и можем наблюдать реакцию.

Так как W_0 для взрывных реакций всегда много меньше $W_{\min}$, то $e^{\varphi t}$ при $t > t_i$ много больше единицы, и мы можем с достаточной точностью полагать

$$W \simeq \nu \frac{W_0 f}{\varphi} e^{\varphi t}. \tag{2.5}$$

Период индукции равен, следовательно,

$$t_i \approx \frac{1}{\varphi} \ln \frac{W_{\min} \varphi}{\nu W_0 f}. \tag{2.6}$$

Изменением величины, стоящей под логарифмом, можно пренебречь и, следовательно,

$$t_i \approx \mathrm{const}_1/\varphi. \tag{2.7}$$

* Развитие такой реакции прекращается только тогда, когда израсходуются исходные вещества.

При больших φ, т. е. при $f \gg g$,

$$W \approx \nu W_0 e^{\varphi t}, \qquad t_i \approx \frac{1}{\varphi} \ln \frac{W_{\min}}{\nu W_0} \approx \text{const}_2 / \varphi. \tag{2.8}$$

Изменение φ при постоянном W_0 резко меняет период индукции и скорость реакции. Так, при уменьшении φ заметно увеличивается t_i, а кривая скорости растягивается во времени (рис. 1.6). При уменьшении φ самоускорение процесса становится все менее и менее ярко выраженным и, наконец, при $\varphi = 0$ кинетическая кривая имеет вид прямой (прямая *4*), которая описывается уравнением

$$W = \nu W_0 f t. \tag{2.9}$$

Доступная нашим измерительным методам скорость $W_{\min}$ достигается по истечении времени

$$t_i = \frac{W_{\min}}{\nu f W_0}. \tag{2.10}$$

Скорость реакции и в этом предельном случае неограниченно растет до тех пор, пока не начнет сказываться выгорание.

Если еще уменьшить φ, т. е. перейти в область $\varphi < 0$, то характер процесса существенно изменится. Из формулы (2. 4) следует, что при этом скорость реакции не будет возрастать неограниченно, как при $\varphi > 0$, а будет стремиться к пределу $\nu f W_0 / |\varphi|$. Так как эта величина для взрывных реакций весьма мала (меньше $W_{\min}$), то при $\varphi < 0$ реакция практически не идет.

При очень малых отрицательных φ достаточно лишь небольшого изменения внешних условий — давления или температуры, приводящих к ничтожному увеличению величины f, чтобы величина φ переменила знак и реакция начала самоускоряться.

Итак, анализ основного уравнения теории цепных реакций (2. 1) показывает возможность цепного воспламенения. Это уравнение основано на самых общих простых предположениях, позволяющих выяснить физическую суть явления еще до привлечения детальных данных о кинетике и механизме химических реакций, и объясняет оба отличительных свойства взрывных систем. Во-первых, характер реакции существенно меняется при изменении параметров системы. Так, при температурах ниже критической реакция идет крайне медленно, а при более высоких температурах реакция ускоряется во времени, и скорость ее достигает через некоторое время очень больших величин. Во-вторых, этим уравнением объясняется временной ход и наличие периода индукции взрывных реакций.

Заметим, что во время периода индукции химическая реакция идет, но столь медленно, что мы не можем ее наблюдать, а концентрация активных центров, вполне определенная физическая величина, все время возрастает. Согласно этим представлениям, смесь, находившаяся в сосуде некоторое время, меньшее, чем t_i, должна отличаться от исходной тем, что в ней присутствует некоторое количество активных центров. Если взрывную смесь, соответствующую, например, по составу точке t_1 (см. рис. 1.5, *б*), смешать со свежей взрывчатой смесью, то оказывается, что период индукции этой смеси сильно сокращается. Действительно, в системе, полученной после смешения, заранее задано некоторое количество активных центров, и скорость начинает увеличиваться с большего начального значения, реакция быстрее достигает величины $W_{\min}$. Такие опыты были проведены Н. М. Эмануэлем [24].

Применим развитые выше общие соображения к реакции окисления водорода — одной из наиболее изученных цепных реакций.

Суммарная реакция $2H_2+O_2=2H_2O$ содержит целый ряд элементарных реакций, в котором важную роль играют следующие реакции с участием активных частиц — радикала OH и атомов водорода H и кислорода O:



$$OH+H_2=H_2O+H, \quad (2.\ 11)$$



$$H+O_2=OH+O, \quad (2.\ 12)$$



$$O+H_2=OH+H. \quad (2.\ 13)$$

Реакции (2. 11) и (2. 13) имеют энергии активации, приблизительно равные соответственно 6 и 10 ккал/моль, и поэтому идут гораздо быстрее, чем реакция (2. 12), энергия активации которой составляет 17 ккал/моль. По этой причине реакция (2. 12) является лимитирующей стадией всего процесса и определяет его суммарную скорость. Участвующие в ней атомы водорода являются основными активными центрами, ведущими реакцию.

В цикле реакций (2. 11)—(2. 13) один атом водорода, вступивший в реакцию (2. 12), вновь регенерируется в других реакциях. Складывая удвоенную первую реакцию со второй и третьей, получим суммарное стехиометрическое уравнение реакций цепи



$$H+3H_2+O_2=3H+2H_2O. \quad (2.\ 14)$$

Таким образом, один атом H, вступивший в реакцию (2. 12), порождает не один (как в неразветвленной цепной реакции водорода с хлором, см. (1. 46)), а три активных центра, т. е. осуществляется разветвление цепи. С энергетической точки зрения это означает, что тепло, выделяющееся в ходе основной реакции $2H_2+O_2=2H_2O+116$ ккал/моль идет почти целиком на развал молекулы водорода — $H_2 \rightarrow 2H$ — 103 ккал/моль. Поскольку скорость реакции (2. 12) намного больше скорости реакции зарождения активных центров, концентрация активных центров в разветвленной цепной реакции оказывается во много раз больше равновесной. В этом заключается основное отличие этих реакций от неразветвленных цепных реакций, в которых концентрация активных частиц не может стать больше равновесной.

Сложный механизм реакции водорода с кислородом подтвержден многочисленными опытными данными, в том числе и прямым измерением концентраций активных центров H, O, OH [25—29], которые оказались сверхравновесными, во много раз превышающими их термодинамически равновесные значения.

Схематически развитие реакции окисления водорода изображено на рис. 1.7. Стрелки показывают, в какие реакции вступают частицы, участвующие в реакции. Внутри полуострова воспламенения достаточно одного атома водорода, чтобы вызвать появление лавины активных частиц, образование которых прекращается лишь по израсходовании исходных веществ.

Самоускорение разветвленной цепной реакции связано с тем, что скорость гибели активных частиц меньше скорости их образования. При низких давлениях порядка нескольких миллиметров ртутного столба под первым пределом воспламенения гибель активных частиц осуществляется в результате диффузии их к стенкам сосуда. При повышении давления скорость диффузии уменьшается, и могут быть достигнуты критические условия. На кривой *AB* (см. рис. 1.3), соответствующей нижнему пределу воспламенения, скорости рождения и гибели активных центров сравниваются, т. е. $\varphi=0$. При дальнейшем повышении давления скорость рождения активных

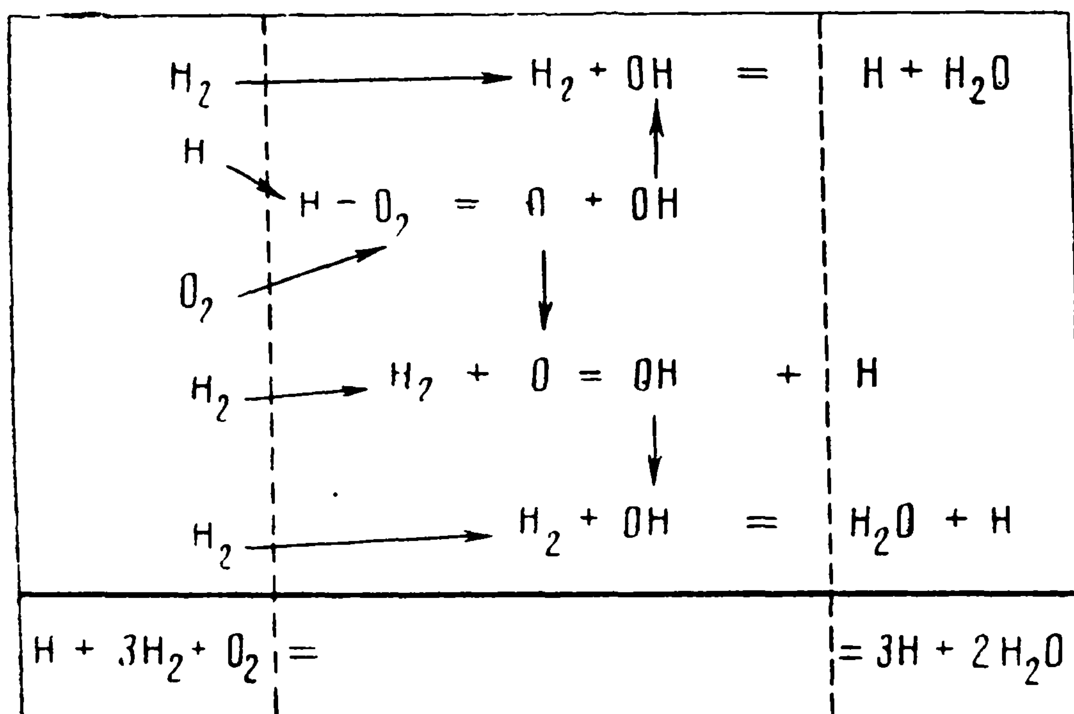


Рис. 1.7

Схема развития реакции окисления водорода

частиц превосходит скорость их гибели из-за диффузии к стенкам, и возникает взрыв.

Обратим внимание на то, что на начальной стадии реакции, когда происходит нарастание концентрации атомов H, тепла выделяется мало. Тепловой эффект брутто-реакции (2. 14) равен всего 5,5 ккал на моль воды, и основное количество тепла (суммарный тепловой эффект 58 ккал на моль воды) начинает выделяться только тогда, когда концентрация атомов водорода будет уже близка к максимальной и начнется их рекомбинация, сопровождаемая большим тепловым эффектом. В начальной стадии реакции химическая энергия исходных веществ переходит не в тепловую энергию, а в химическую энергию активных частиц — атомов, что и обусловливает быстрое протекание этой реакции.

При еще большем повышении давления меняется механизм гибели активных частиц: существенную роль начинают играть реакции, идущие через тройные столкновения, такие, как, например,



$$H+O_2+M=HO_2+M. \qquad (2.\ 15)$$

Эта реакция приводит к образованию радикала HO_2, весьма инертного в химическом отношении и успевающего продиффундировать к стенкам сосуда раньше, чем он вступит в реакцию. Поэтому реакцию (2. 15) можно рассматривать как реакцию обрыва цепей.

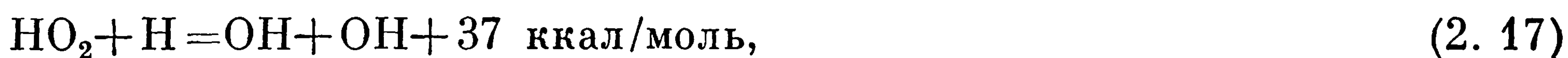
Здесь следует заметить, что гибель радикала HO_2 на стенке существенно зависит от материала, из которого стенка сделана. Для некоторых материалов гибнут все радикалы, достигшие стенки, для других — значительная часть отражается обратно в объем сосуда без изменений.

С увеличением давления частота тройных соударений по реакции (2. 15) возрастает быстрее, чем частота двойных соударений по реакциям (2. 11)—(2. 13), и скорость гибели активных центров, начиная с некоторого давления, превышает скорость их образования, т. е. в уравнении (2. 4) величина φ снова становится отрицательной. Этим объясняется существование второго предела воспламенения на рис. 1.3 — на кривой *BC* функция φ вторично меняет знак.

При дальнейшем увеличении давления диффузия затрудняется и радикал HO_2, еще не достигнув стенок сосуда, начинает вступать в газофазные реакции продолжения и разветвления цепей типа следующих



$$HO_2+H_2=H_2O_2+H-15 \text{ ккал/моль}, \qquad (2.\ 16)$$



$$HO_2 + H = OH + OH + 37 \text{ ккал/моль}, \quad (2.17)$$



$$HO_2 + H = H_2O + O + 54 \text{ ккал/моль}. \quad (2.18)$$

В реакциях (2. 17), (2. 18) выделяется значительное количество тепла, также приводящее к увеличению скорости реакции, что, в свою очередь, вызывает еще больший разогрев смеси. Если скорость тепловыделения превысит скорость охлаждения за счет теплоотдачи от стенок сосуда, то произойдет тепловой взрыв, который и обусловливает наличие третьего предела воспламенения. Это подтверждается и экспериментально (см., например, [30]). Только в тех случаях, когда опыты проводятся в сосудах, стенки которого обработаны хлористым калием, воспламенение носит цепной характер [31, 32]. Это объясняется тем, что KCl способствует гибели радикалов HO_2, достигших стенок сосуда. Участок кривой *CD* на рис. 1.4 на третьем пределе воспламенения отвечает именно таким условиям.

Таковы основные представления, касающиеся реакции окисления водорода, которую можно считать модельной реакцией для изучения особенностей цепных реакций. В настоящее время механизм этой реакции изучен достаточно хорошо для широкого диапазона изменения условий реагирования. Подробное ее описание приведено в монографиях [18, 22, 25, 31, 33].

Роль активных центров при цепном превращении могут также играть молекулы, содержащие избыточный запас энергии, возникший в результате определенных элементарных химических актов. Избыточная энергия может содержаться в колебательных и вращательных степенях свободы молекул; это облегчает их взаимодействие с другими веществами, которое проходит практически без энергии активации, с большой скоростью. Такой тип цепных реакций называют реакциями с энергетическими цепями; большой вклад в их изучение внесли Христиансен (J. A. Christiansen) и Крамерс (H. A. Kramers) и советские ученые, возглавляемые Н. Н. Семеновым (библиографию см. в [18]).

Образование в цепных реакциях химических соединений с неравновесным распределением энергии по степеням свободы позволяет создавать источники когерентного излучения на химической реакции. В частности, подробные исследования под этим углом зрения были выполнены со смесями сероуглерода и кислорода; при цепной разветвленной реакции в этой смеси образуется молекула CO в неравновесном состоянии, что используется для создания химических CO-лазеров непрерывного действия [34—37].

До сих пор при объяснении факта существования критических условий и специфической формы кинетических кривых взрывных реакций мы исходили в основном из представлений о реакциях с разветвленными цепями. Однако уже при изучении процессов на третьем пределе самовоспламенения водородо-кислородной горючей смеси мы пришли к выводу о возможности другого механизма взрывных реакций, связанного с тепловым разогревом реагирующей смеси теплом, выделяющимся в результате химического превращения.

Тепловое самовоспламенение. Адиабатический тепловой взрыв

Самоускорение химической реакции во времени может быть связано также с накоплением тепла в системе. Для этого необходимо выполнение двух условий — во-первых, смесь должна содержать определенный запас энергии, выделяющейся в ходе реакции в виде тепла, и, во-вторых, скорость реакции должна увеличиваться с ростом температуры.

Второму условию подчиняется подавляющее большинство реакций между устойчивыми молекулами. Про такие реакции можно сказать, что при низ-

кой температуре они практически не идут, а при высокой идут быстро. Если выполнено первое условие, т. е. реакции экзотермичны, то само тепло реакции и является той причиной, которая может вызвать ускорение процесса и привести к взрыву (в отличие от цепных реакций, в которых скорость начальной термической реакции W_0 пренебрежимо мала).

Рассмотрим закономерности протекания химической реакции, для которой выполнены оба указанных выше условия, в адиабатических условиях при фиксированном объеме. Воспользуемся соотношением (1. 40), связывающим изменение температуры смеси с изменением относительной весовой концентрации реагирующего вещества a. Вводя наибольшую температуру T_b, достигаемую при полном выгорании исходного вещества в адиабатических условиях в сосуде постоянного объема, представим (1. 40) в виде

$$a = a_0 \frac{T_b - T}{T_b - T_0}. \qquad (2.19)$$

Рассмотрим простой случай, когда скорость реакции зависит от концентрации лишь одного реагирующего компонента. Используя соотношение (2. 19), можно из кинетического уравнения

$$\frac{da}{dt} = -W(a,\ T) = -k_0 a^n e^{-E/RT} \qquad (2.20)$$

(n — порядок реакции) получить уравнение как для одной переменной T

$$\frac{dT}{dt} = k_0 a_0^{n-1} (T_b - T_0)^{1-n} (T_b - T)^n e^{-E/RT} = W_1(T), \qquad (2.21)$$

так и для переменной a

$$\frac{da}{dt} = -k_0 a^n \exp\left[-\frac{E/RT_0}{1 + (Qa_0/c\rho_0 T_0)(1 - a/a_0)}\right] = -W_2(a) \qquad (2.22)$$

(здесь c — теплоемкость при постоянном объеме).

Уравнения (2. 21), (2. 22) определяют изменение температуры, концентрации и скорости реакции во времени. Вид функции $W_2(a)/W_{2\max}$ изображен на рис. 1.8 при различных значениях параметров E/RT_0. При $a = a_0 - W_2/W_{2\max} = 10^{-18}$, 10^{-27} и 10^{-37} для $E/RT_0 = 50$, 75, 100 соответственно.

По мере выгорания реагирующего вещества, т. е. по мере уменьшения a/a_0, скорость реакции непрерывно и чрезвычайно сильно возрастает и только когда вещества остается совсем мало, скорость реакции проходит через максимум и начинает падать. Это связано с тем, что по мере израсходования реагента повышается температура смеси, и увеличение скорости реакции аррениусовского типа с большой энергией активации за счет повышения температуры намного перекрывает (почти до момента полного израсходования реагента) ее уменьшение за счет выгорания реагирующего вещества. Эта особенность скорости взрывных реакций, катализатором которых является выделяющееся в ходе химического превращения тепло, является типичной и проявляется тем ярче, чем больше активационный барьер химической реакции.

Для химических реакций горения энергия активации имеет порядок нескольких десятков килокалорий, так что параметр E/RT, характеризующий температурную чувствительность химической реакции, во всем диапазоне температур (300÷4000 К) много больше единицы:

$$E/RT \gg 1. \qquad (2.23)$$

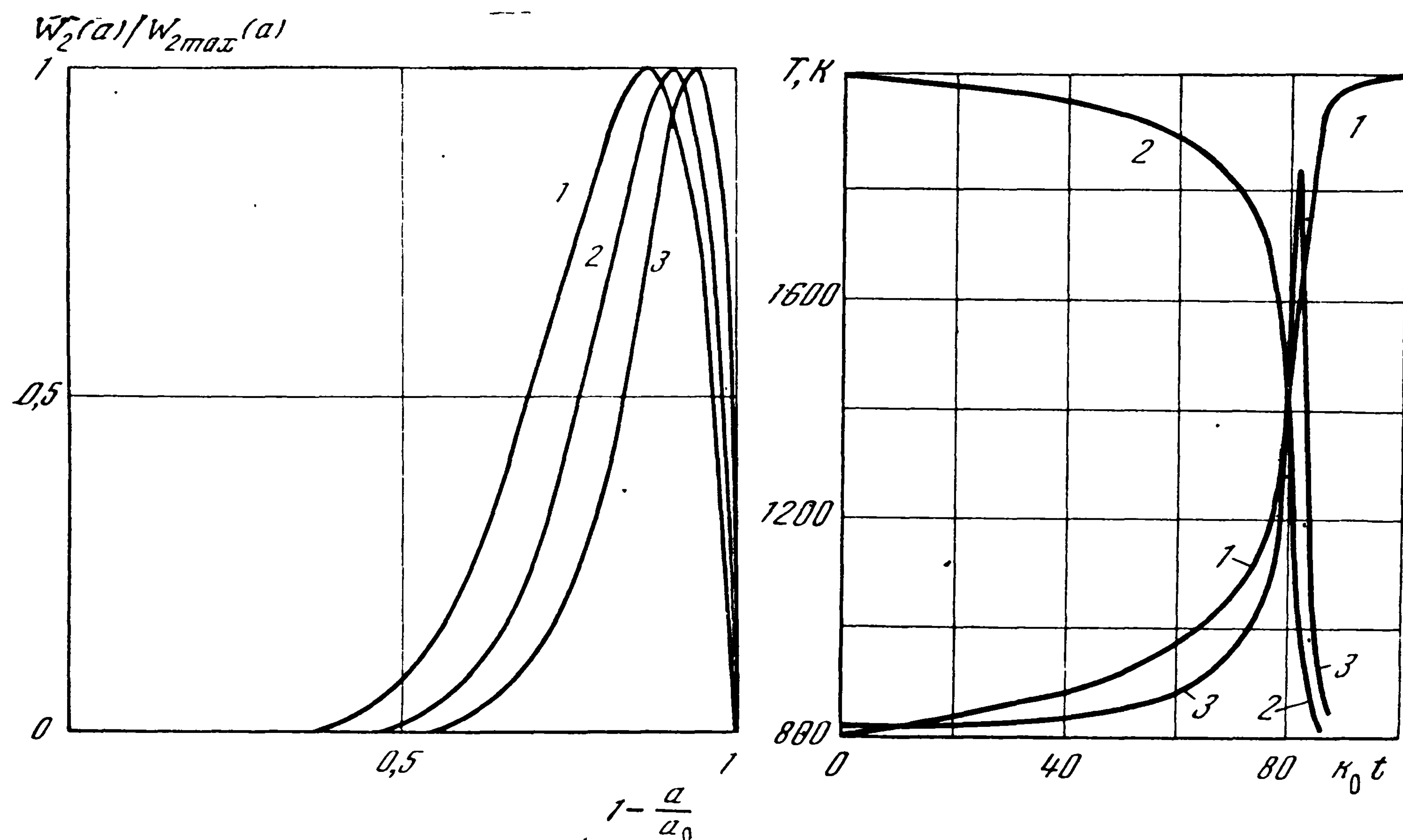


Рис. 1.8

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующего вещества при температуре, связанной с концентрацией адиабатическим соотношением

Кривые 1—3 отвечают значениям параметров $E/RT_0=50$, 75, 100; $Qa_0/c\rho_0T_0=7$ ($T_b=7T_0$); $n=1$

Рис. 1.9

Развитие экзотермической химической реакции во времени в адиабатических условиях (адиабатический тепловой взрыв)

Кривая 1 — температура, 2 — концентрация, 3 — скорость реакции; $E/RT_0=12{,}5$; $T_b=2{,}5T_0$ ($T_0=$ $=800$ K); $n=1$

Для выбранных выше значений E параметр RT_b/E составляет 0,16, 0,11 и 0,08 для кривых 1, 2, 3 соответственно.

Скорость реакции имеет максимум при $a_*/a_0=0{,}14$ (кривая 1), $a_*/a_0=0{,}1$ (2), $a_*/a_0=0{,}08$ (3), что согласно (2. 19) дает следующие значения температур $T_*/T_b=$ $=0{,}88$, 0,91, 0,93 для кривых 1, 2, 3 соответственно. Итак, максимуму скорости отвечают температуры, близкие к T_b, и малые концентрации, причем с увеличением энергии активации максимум скорости смещается в область более высоких температур и низких концентраций.

Пользуясь малостью параметра RT_b/E, легко получить простые выражения для a_* и T_*. Вычисляя значения аргументов в точках максимума функций $W_1(T)$ и $W_2(a)$, найдем

$$T_*/T_b = 1 - n\,(RT_b/E), \qquad (2.24)$$

$$a_*/a_0 = nRT_b^2/E\,(T_b - T_0). \qquad (2.25)$$

Для рассмотренного выше примера эти формулы дают $T_*/T_b=0{,}84$; 0,89; 0,92 и $a_*/a_0=0{,}18$; 0,12; 0,09, что хорошо согласуется с данными рис. 1.8. Увеличение энергии активации повышает точность приближенных формул.

Скорость реакции очень сильно возрастает по сравнению с ее значением в исходной смеси, причем тем больше, чем больше параметр E/RT_0. С учетом соотношений (2. 24), (2. 25) имеем

$$\frac{W(a_*, T_*)}{W(a_0, T_0)} = \frac{n}{e}\left[\frac{RT_b^2}{E(T_b - T_0)}\right]^n e^{\frac{E}{RT_0}\left(1-\frac{T_0}{T_b}\right)}. \tag{2.26}$$

Для параметров рис. 1.8 максимальное значение скорости реакции, отнесенное к ее значению в исходной смеси, равно $0{,}7\cdot 10^{18}$, $1{,}4\cdot 10^{27}$, $3{,}4\cdot 10^{36}$ при $E/RT_0=50$, 75, 100 соответственно.

Интересно проследить влияние выгорания реагирующего вещества на максимальную величину скорости реакции. Составим отношение

$$\frac{W(a_*, T_*)}{W(a_0, T_*)} = \left(\frac{a_*}{a_0}\right)^n = n\left[\frac{RT_b^2}{E(T_b - T_0)}\right]^n. \tag{2.27}$$

Для параметров рис. 1.8 расчет по формуле (2. 27) показывает, что максимальное значение скорости реакции из-за выгорания реагента снижается в 5,5; 8,2; 10,9 раза при $E/RT_0=50$, 75, 100 соответственно.

Изменение температуры, концентрации и скорости реакции во времени можно получить с помощью численного решения уравнений (2. 21), (2. 22). На рис. 1.9 построены временные зависимости температуры, концентрации и скорости реакции (рисунок взят из [18]).

Сравнивая зависимость $a(t)$ с кривыми рис. 1.4, можно сделать вывод, что кинетический закон протекания экзотермической реакции в отсутствие теплоотвода весьма близок к кинетическим закономерностям, найденным для разветвленных цепных реакций.

Таким образом, как в смесях, в которых имеет место цепное воспламенение, так и в тех смесях, в которых взрыв связан с выделением тепла в ходе самой реакции, кинетические кривые оказываются в качественном согласии с экспериментальными данными для взрывных реакций. Причиной такого характера развития реакции являются самоускоряющиеся процессы — образование активных центров в одном случае и выделение тепла в другом.

Из рис. 1.9 видно, что весь процесс от начала реакции до момента практически полного израсходования реагирующего вещества, как и при цепных разветвленных реакциях, имеет две характерные стадии. Сначала в течение сравнительно большого промежутка времени — периода индукции — температура смеси и концентрация реагента меняются медленно; затем начинается бурный разогрев смеси, сопровождающийся быстрым выгоранием реагирующего вещества.

Если в рассмотренном примере для оценок выбрать за период индукции время, в течение которого скорость реакции достигает 5% от своей максимальной величины, то на период индукции приходится 85% времени всего процесса. При увеличении энергии активации происходит еще более четкое разделение процесса на длительную индукционную стадию, в течение которой реагирующее вещество почти не расходуется, и последующее практически мгновенное выгорание реагента. Так, при параметрах рис. 1.9 и $E/RT_0=25$ период индукции продолжается уже 99,97% времени всей реакции.

Таким образом, временная зависимость скорости взрывной химической реакции имеет характер, близкий к описываемому δ-функцией: она практически равна нулю вплоть до некоторого момента времени, затем в течение короткого промежутка времени, за который почти полностью выгорает реагирующее вещество, скорость реакции возрастает до своего максималь-

ного значения и вновь быстро уменьшается практически до нуля. Поэтому временную зависимость скорости реакции в некоторых исследованиях приближенно аппроксимируют δ-функцией

$$W(t) = A_0 \delta (t - t_i), \tag{2.28}$$

где нормировочная константа A_0 определена из условия потребления в реакции всего горючего вещества

$$\int_0^\infty W(t)\,dt = A_0, \tag{2.29}$$

а время индукции t_i можно определить как время, в течение которого скорость реакции достигает своего максимума. Ясно, что δ-образный характер зависимости $W(t)$ проявляется тем ярче, чем больше энергия активации химической реакции.

Вычислим период индукции. Интегрируя уравнение (2. 21) с начальным условием $T(0) = T_0$, получим

$$k_0 a_0^{n-1} (T_b - T_0)^{1-n}\, t = \int_{T_0}^{T} e^{\frac{E}{RT}} \frac{dT}{(T_b - T)^n}. \tag{2.30}$$

В случае порядка реакции $n \geqslant 1$ при $T \to T_b$ интеграл в (2. 30) расходится, т. е. в свое конечное состояние, характеризующееся полным выгоранием реагента ($a=0$) и достижением максимальной температуры ($T = T_b$), система приходит асимптотически — за бесконечное время. Поэтому время полного завершения реакции обычно оценивают как время, в течение которого концентрация уменьшается до величины порядка 1% a_0.

При $n < 1$ время реакции, как видно из (2. 30), конечно. Для реакции первого ($n=1$) и второго ($n=2$) порядка интеграл в (2. 30) можно выразить через интегральную показательную функцию

$$n = 1, \qquad k_0 t = \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_0}\right) + \left[\mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_0} - \frac{E}{RT_b}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT_b}\right)\right] \exp\left(\frac{E}{RT_b}\right), \tag{2.31}$$

$$n = 2, \qquad k_0 a_0 t = \frac{E(T_b - T_0)}{RT_b^2}\left[\mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_0} - \frac{E}{RT_b}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT_b}\right)\right] + \frac{T}{T_b - T} e^{\frac{E}{RT}} - \frac{T_0}{T_b - T_0} e^{\frac{E}{RT_0}}, \tag{2.32}$$

где

$$\mathrm{Ei}(x) = -\int_x^\infty z^{-1} e^{-z} dz \tag{2.33}$$

интегральная показательная функция.

Подставляя в (2. 31)—(2. 32) значение температуры $T = T_*$ из (2. 24) и пользуясь асимптотическим представлением интегральной показательной функции при больших значениях аргумента

$$\mathrm{Ei}(x) \sim \frac{1}{x} e^x \left(1 + \frac{1}{x}\right), \tag{2.34}$$

определим время, за которое достигается максимальное значение скорости реакции:

$$t_{ia}=\frac{1}{k_0}\frac{RT_0^2}{E(T_b-T_0)}e^{\frac{E}{RT_0}} \qquad (n=1), \tag{2.35}$$

$$t_{ia}=\frac{1}{k_0 a_0}\frac{RT_0^2}{E(T_b-T_0)}e^{\frac{E}{RT_0}} \qquad (n=2). \tag{2.36}$$

Это время называется адиабатическим периодом индукции (индекс a указывает на адиабатичность), его впервые вычислил О. М. Тодес [38].

Преобразование Д. А. Франк-Каменецкого

Мы видели, что специфика взрывных реакций существенно связана с тем, что скорость химической реакции очень сильно, по закону Аррениуса, зависит от температуры. Поэтому для количественного описания процессов горения необходимо научиться оперировать функциями температуры типа $e^{-E/RT}$ и уметь преобразовывать их. Упрощения, которые можно произвести при этом, как будет видно из дальнейшего, позволяют аналитически исследовать основные закономерности воспламенения и горения и получать изящные и легкообозримые результаты.

Разберем здесь два приема, которые далее будут неоднократно использоваться.

1. *Приближенная замена степенной функции экспоненциальной и наоборот.* Можно всегда найти степенную и экспоненциальную функции, которые будут достаточно близки на определенном участке температурного интервала.

Представим степенную функцию T^m в виде экспоненты

$$T^m \cong Ce^{-E_1/RT}. \tag{2.37}$$

Требуется найти константы C и E_1 этого приближенного равенства, которое предполагается выполненным вблизи некоторой температуры T_1. Из условий касания обеих кривых при температуре T_1 следуют равенства самих функций и их первых производных, которые можно заменить равенствами логарифмов функций и их производных вблизи этой точки

$$m\ln T_1=\ln C-\frac{E_1}{RT_1}, \qquad \frac{m}{T_1}=\frac{E_1}{RT_1^2}. \tag{2.38}$$

Из этих уравнений следует, что

$$E_1=mRT_1, \qquad C=(eT_1)^m. \tag{2.39}$$

Подставляя полученные значения E_1 и C в (2. 37), находим, что вблизи $T=T_1$

$$T^m \cong e^m T_1^m e^{-mT_1/T}. \tag{2.40}$$

Таким образом, часто встречающееся в кинетических формулах произведение $T^m \exp(-E/RT)$ можно всегда в некотором интервале температур, включающем T_1, приближенно приравнять выражению

$$T_1^m e^m e^{-(E+mRT_1)/T}, \tag{2.41}$$

т. е. исключить степенную температурную зависимость предэкспоненты скорости химической реакции, «подправив» параметры аррениусовской функции и коэффициент перед ней.

Для того чтобы можно было представить себе возможную ошибку при таком преобразовании, в табл. 1.3 приведены численные значения величин $(T/1\,000)^2$ и $e^2\exp(-2\,000/T)$ для температур, близких к $T_1=1\,000$ К.

Таблица 1.3

T	800	900	1 000	1 100	1 200
$(T/1\,000)^2$	0,64	0,81	1	1,21	1,44
$e^2 \exp(-2\,000/T)$	0,61	0,80	1	1,20	1,40

Для данного частного случая $m=2$ и $T_1=1\,000$ К формула (2. 40) справедлива в интервале 200° с точностью до 1% и в интервале 400° с точностью до 5%.

2. *Преобразование аррениусовской температурной зависимости в экспоненциальную.* Д. А. Франк-Каменецкий в работе [39] предложил заменить функцию $W(T)=Ce^{-E/RT}$ на $W'(T)=C'e^{(T-T_1)/\Theta}$, которая весьма близка к ней при соответствующем значении констант C' и Θ в некотором интервале температур вблизи какой-либо заданной температуры T_1.

Чтобы произвести такую замену, нужно разложить показатель экспоненты в законе Аррениуса (а не всю функцию!) в ряд Тейлора вблизи температуры T_1 и ограничиться первым линейным членом разложения

$$W(T)=Ce^{-\frac{E}{RT}}\approx Ce^{-\frac{E}{RT_1}}e^{\frac{E}{RT_1^2}(T-T_1)}, \tag{2. 42}$$

что дает

$$C'=Ce^{-\frac{E}{RT_1}}, \qquad \Theta=\frac{RT_1^2}{E}. \tag{2. 43}$$

При температуре $T=T_1$ функции $W(T)$ и $W'(T)$ и их первые производные совпадают.

Это приближенное представление аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры широко вошло во всю современную теорию горения и в честь советского ученого, впервые его предложившего, оно называется преобразованием Д. А. Франк-Каменецкого. Причиной большой популярности этого приема является то, что при таком преобразовании с хорошей точностью сохраняются основные нелинейные свойства температурной зависимости скорости химического превращения, значительно облегчаются математические операции (с функцией $\exp x$ значительно легче работать, чем с $\exp(1/x)$), явным образом в рассмотрение вводится характеристический интервал температуры $\Theta=RT_1^2/E$, который является естественным температурным масштабом, характеризующим химические превращения, зависящие от температуры, и служит базой для формирования малых параметров при получении асимптотических решений. Формально характеристический интервал температуры — это то изменение температуры, при котором скорость химической реакции изменяется в e раз.

Интересно отметить, что (2. 42) соответствует первоначальным, существовавшим до Аррениуса, представлениям о зависимости скорости реакции от температуры. Считалось, что при повышении температуры в арифметической прогрессии скорость реакции растет в геометрической прогрессии, т. е. как раз по закону, аналогичному предложенному Д. А. Франк-Каменецким.

Проведем сопоставление точного и приближенного выражения для температурной зависимости скорости химической реакции.

4 Заказ № 1456

Таблица 1.4

T	1 000	1 800	1 900	2 000	2 100	2 200	4 000
T/T_1	0,5	$1-2\frac{\Theta}{T_1}$	$1-\frac{\Theta}{T_1}$	1	$1+\frac{\Theta}{T_1}$	$1+2\frac{\Theta}{T_1}$	2
$W(T)/W(T_1)$	$2{,}06\cdot10^{-9}$	$1{,}08\cdot10^{-1}$	$3{,}49\cdot10^{-1}$	1	2,59	6,16	$2{,}20\cdot10^{4}$
$W'(T)/W(T_1)$	$4{,}54\cdot10^{-5}$	$1{,}35\cdot10^{-1}$	$3{,}67\cdot10^{-1}$	1	2,72	7,39	$4{,}85\cdot10^{4}$

В табл. 1.4 для $E/RT_1=20$ приведены значения аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры $W(T)$ и соответствующей ей приближенной функции $W'(T)$ при различных температурах (для иллюстрации используются значения $T_1=2\,000$ К и $E=80\,000$ кал/моль, что дает $\Theta=100$ К).

Как видно из таблицы, приближенная формула дает значения скорости реакции бóльшие, чем точная. В пределах одного характеристического интервала по обе стороны от T_1 ошибка при использовании приближенной функции не превышает 5%.

При больших отклонениях T от T_1 относительная ошибка сильно увеличивается. Так, при $T={}^1/_2\,T_1$ точное значение функции в приведенном примере в 10^4 раз меньше, чем приближенное. Это расхождение, однако, несущественно. Само значение скорости реакции при столь отличных от T_1 температурах весьма мало и оно может совсем не приниматься во внимание по сравнению со скоростями при температурах, близких к T_1.

Если требуется знать абсолютную величину скорости реакции при температурах, бóльших T_1 на величину, превышающую один-два характеристических интервала, приближенная формула приводит к большим ошибкам, и пользоваться ею, естественно, нельзя. Но, как правило, в каждой конкретной ситуации максимальная температура хорошо известна.

В часто используемых на практике координатах $\lg W \div 1/T$ аррениусовская зависимость скорости реакции от температуры представляет собой прямую, которая является касательной к приближенной зависимости $W'(T)$ в точке $T=T_1$ (см. рис. 1.10, построенный по данным табл. 1. 4). Если же по оси абсцисс откладывать саму температуру, а по оси ординат — $\lg W(T)$, то аррениусовская зависимость будет изображаться гиперболой, в то время как график приближенной зависимости $\lg W'(T)$ — прямой.

Следует особо подчеркнуть, что при использовании преобразования Д. А. Франк-Каменецкого очень важно уметь выбирать базовую температуру T_1, вблизи которой производится разложение функции. Так, при исследовании теплового взрыва следует в качестве T_1 брать начальную температуру реагирующей смеси, при изучении теплового распространения пламени — адиабатическую температуру горения. Добавим, что, поскольку о химической кинетике при горении мы имеем зачастую сведения с небольшой степенью точности, замена аррениусовской зависимости приближенным экспоненциальным выражением (2. 42) и с этой точки зрения вполне оправдана.

Чтобы наглядно показать, какие преимущества дает применение преобразования Д. А. Франк-Каменецкого, вернемся к задаче об адиабатическом тепловом взрыве на начальной стадии реакции. Проанализируем снова вопрос о том, как протекает реакция во времени, и вычислим период индукции.

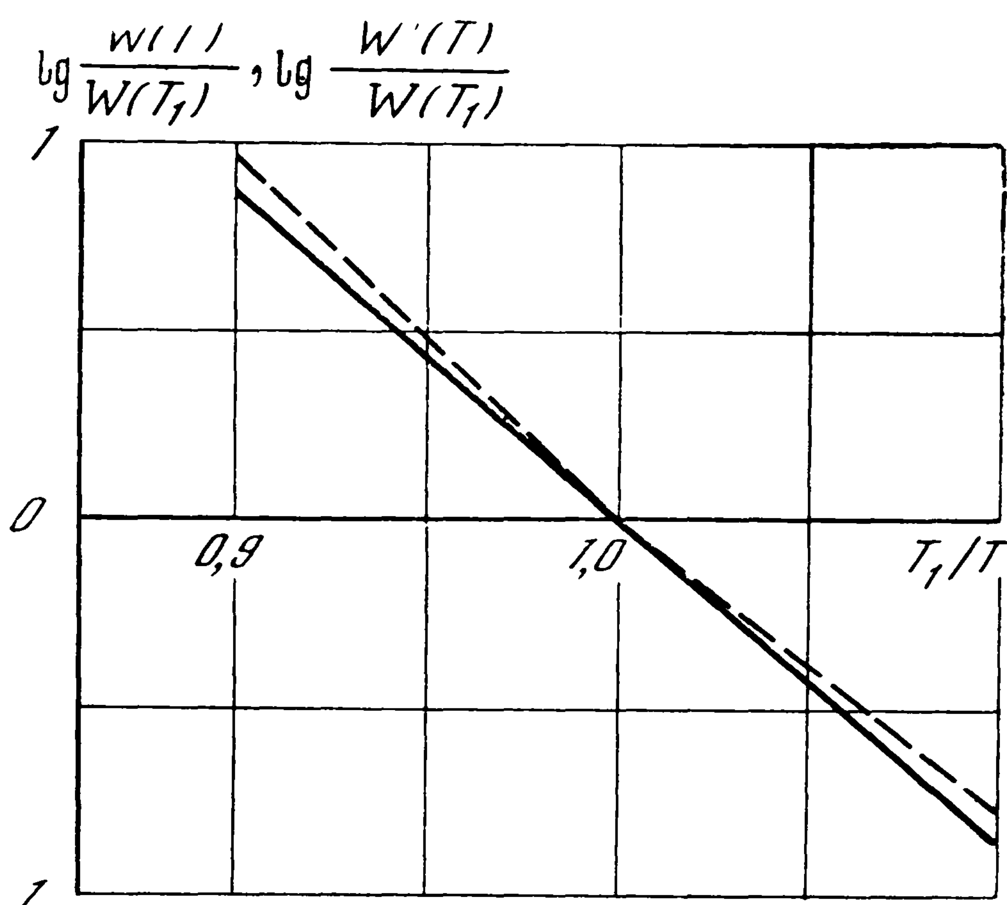


Рис. 1.10

Сравнение точной и приближенной, полученной с помощью преобразования Д. А. Франк-Каменецкого, зависимостей скорости реакции от температуры

Сплошная кривая — закон Аррениуса, пунктирная — приближение Д. А. Франк-Каменецкого

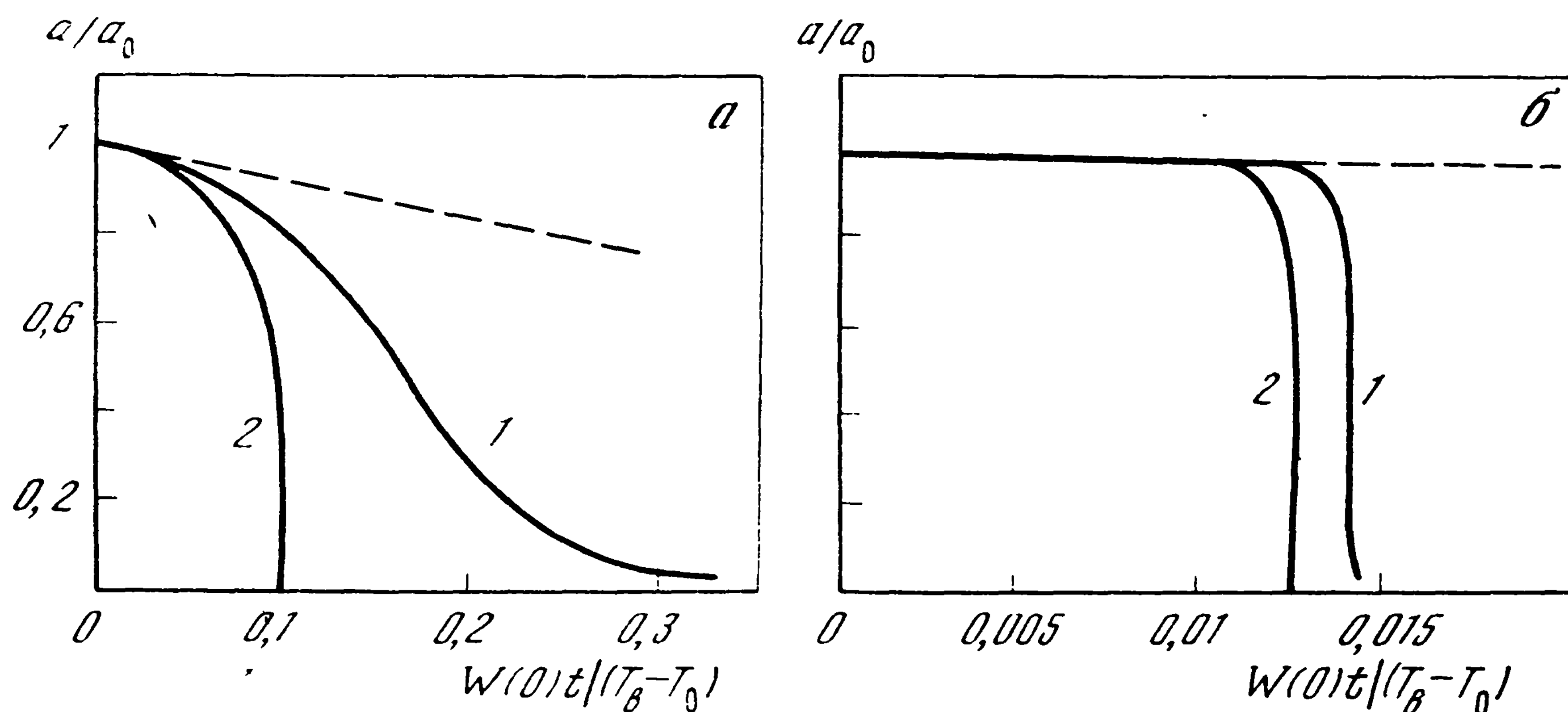


Рис. 1.11

Кинетические кривые выгорания реагирующего вещества при адиабатическом тепловом взрыве для различных параметров химической реакции

$E/RT_0=10$, $T_b=2T_0$, $n=2$ (*а*); $E/RT_0=20$, $T_b=5T_0$, $n=1$ (*б*). Кривые *1* получены точным расчетом, кривые *2* — с помощью преобразования Д. А. Франк-Каменецкого, пунктирная кривая соответствует изотермическому протеканию реакции

Ранее (см. формулы (2. 35)—(2. 36)) аналитическое решение этой задачи было получено интегрированием точного уравнения (2. 21) и последующим асимптотическим разложением интегральной показательной функции. С помощью преобразования Д. А. Франк-Каменецкого решение можно получить более просто и с очень небольшой погрешностью. Вместе с тем использование этого преобразования позволяет легко выявить особенности протекания экзотермической химической реакции в адиабатических условиях.

Для начальной стадии реакции, когда можно пренебречь выгоранием ($a\approx a_0$), используя (2. 42), получим вместо (2. 21) уравнение

$$\frac{dT}{dt}=W(0)\exp\frac{T-T_0}{\Theta}, \qquad (2.44)$$

$$\left(W(0)=k_0a_0^{n-1}(T_b-T_0)e^{-\frac{E}{RT_0}}=\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t=0}\right),$$

где $W(0)$ — скорость реакции в момент времени $t=0$.

Интегрирование (2. 44) с учетом начального условия $T(0)=T_0$ дает

$$t=\frac{\Theta}{W(0)}\left[1-\exp\left(-\frac{T-T_0}{\Theta}\right)\right], \tag{2.45}$$

откуда

$$T=T_0+\Theta\ln\frac{\Theta}{\Theta-W(0)\,t}. \tag{2.46}$$

Используя связь концентрации и температуры (2. 19), получим

$$\frac{a}{a_0}=1-\frac{\Theta}{T_b-T_0}\ln\frac{\Theta}{\Theta-W(0)\,t}. \tag{2.47}$$

Формулы (2. 46), (2. 47) справедливы, конечно, только при таких $t < \Theta/W(0)$, при которых влияние выгорания реагента несущественно сказывается на величине скорости реакции.

На рис. 1.11 нанесены кинетические кривые точных (кривые *1*) и приближенных (кривые *2*), рассчитанных с помощью преобразования Д. А. Франк-Каменецкого, вычислений для следующих двух случаев: 1) малая энергия активации, малая теплотворная способность, бимолекулярная реакция — рис. 1.11, *а* и 2) большая энергия активации, большая теплотворная способность, мономолекулярная реакция — рис. 1.11, *б*. Пунктиром на обоих рисунках в тех же координатах a/a_0, $W(0)\,t/(T_b-T_0)$ показана зависимость

$$\frac{a}{a_0}=1-\frac{W(0)\,t}{T_b-T_0}, \tag{2.48}$$

соответствующая протеканию реакции с постоянной скоростью $W(0)$, равной ее начальному значению.

Как видно из рисунков, особенно хорошее совпадение точного и приближенного расчетов получается во втором случае при большей энергии активации и большей экзотермичности реакции.

Экстраполируем полученные зависимости до полного завершения реакции. Время практически полного завершения реакции (в безразмерных единицах, указанных выше) по точному расчету равно 0,014, а по приближенному — 0,0125. Даже при менее благоприятных условиях (рис. 1.11, *а*) по приближенной кривой время окончания реакции равно 0, 1, а по точной — вся реакция практически доходит до конца за время 0, 2.

Полученные выше зависимости позволяют наглядно проиллюстрировать роль величины Θ.

Если $T_b-T_0 \gg \Theta$, то реакция в адиабатических условиях дойдет до конца, т. е. температура поднимется до $T\approx T_b$, за время (см. (2.45))

$$t_r=\frac{\Theta}{W(0)}\left(1-e^{-(T_b-T_0)/\Theta}\right)\approx\frac{\Theta}{W(0)}. \tag{2.49}$$

Если бы реакция не самоускорялась во времени, т. е. величина dT/dt все время равнялась бы $W(0)$, а температура менялась бы по закону $T=T_0+W(0)\,t$, то за время t_r она увеличилась бы на величину $W(0)\,t_r$, которая как раз равна Θ. Таким образом, t_r есть время, за которое температура смеси меняется на величину Θ при условии, что скорость реакции постоянна и равна ее начальному значению. Как мы видели раньше (см. рис. 1.9), значительная доля времени завершения адиабатической реакции падает на период индукции t_{ia}, необходимый для подъема температуры смеси на ве-

личину Θ, которая здесь называется предвзрывным разогревом; затем реакция протекает практически мгновенно. Поэтому

$$t_{ia} \approx t_r = \frac{\Theta}{W(0)} = \frac{1}{k_0 a_0^{n-1}} \frac{RT_0^2}{E(T_b - T_0)} e^{\frac{E}{RT_0}}. \tag{2.50}$$

Полученное выражение совпадает при $n=1$ с (2. 35) и при $n=2$ с (2. 36).

Из рис. 1.11 и 1.12 видно, что адиабатический период индукции намного меньше времени завершения реакции, протекающей с постоянной скоростью, $\bar{t}_r = (T_b - T_0)/W(0)$. Действительно, отношение

$$\frac{t_{ia}}{\bar{t}_r} \approx \frac{t_r}{\bar{t}_r} = \frac{\Theta}{T_b - T_0} = \frac{RT_0^2}{E(T_b - T_0)} \tag{2.51}$$

для обычных при горении величин $E=30\div 40$ ккал/моль, $T_0=600$ K, $T_b - T_0 = 1500\div 2000$ K (предвзрывной разогрев при этих параметрах равен $\Theta \approx 20-25°$) равно приблизительно 10^{-2}. Эта оценка показывает, что за период индукции t_{ia} успевает выгореть только незначительная доля вещества и пренебрежение выгоранием, которое мы сделали при расчете адиабатического периода индукции, хорошо выполняется, если

$$T_b - T_0 = \frac{Qa_0}{\rho_0 c} \gg \Theta. \tag{2.52}$$

Такая же оценка следует из (2. 48), если наложить условие малого выгорания вещества a.

Неравенства (2. 23) и (2. 52) характеризуют главные черты химических реакций горения — высокую температурную чувствительность скорости химического превращения и большую экзотермичность реакции. Вместе с тем они ограничивают и области применимости приближенных методов исследования, и, в частности, применения разложения аррениусовской зависимости.

В адиабатических условиях, т. е. при полном отсутствии тепловых потерь, всякая взрывчатая смесь в конце концов взрывается. Если, например, взять смесь CO с кислородом при температуре 100 C, то через год-два прореагирует 2—3% смеси, температура поднимется до 500—600 C, скорость увеличится и реакция перейдет во взрыв. Очевидно, однако, что при такой большой продолжительности реакции нельзя не учитывать тепловых потерь, которые препятствуют повышению температуры и могут предотвратить взрыв.

Мы подошли, таким образом, к рассмотрению вопроса о том, почему смесь, медленно реагирующая при низких температурах, воспламеняется при высоких. Впервые этот вопрос изучался еще Вант-Гоффом (см. [40]), считавшим, что воспламенение есть результат увеличения температуры, обусловленного превышением скорости тепловыделения над скоростью отвода тепла из сосуда. Дальнейшее развитие эти идеи получили в работах Таффанеля (Taffanel) [41, 42], в которых правильно сформулировано условие теплового взрыва и дано выражение периода индукции, Ле-Шателье (H. L. Le Chatelier) (см. [43]) и Нернста (W. Nernst) [44]. Важнейший вклад в теорию теплового взрыва сделал Н. Н. Семенов [15, 45, 46], который, основываясь на развитой им тепловой теории электрического пробоя диэлектриков [47], независимо создал последовательную количественную теорию теплового взрыва, соединившую принципиально правильную схему явления с реальными кинетическими зависимостями химических реакций.

Теория теплового взрыва по Н. Н. Семенову

Рассмотрим протекание экзотермической химической реакции в закрытом сосуде, стенки которого в течение всего процесса поддерживаются при фиксированной температуре T_0. Температура газа в начальный момент времени также равна T_0. Скорость тепловыделения в сосуде равна

$$q_+=QW, \tag{2.53}$$

скорость теплоотдачи в стенки сосуда равна

$$q_-=\alpha\frac{S}{V}(T-T_0); \tag{2.54}$$

здесь α — коэффициент теплоотдачи, S и V — площадь поверхности и объем сосуда.

Кинетика процесса описывается уравнением

$$\frac{dT}{dt}=\frac{1}{\rho c}(q_+-q_-) \tag{2.55}$$

(c — теплоемкость при постоянном объеме).

Дальнейший анализ проведем без учета выгорания исходного вещества и его влияния на скорость химической реакции; какие особенности процесса при этом не принимаются во внимание, будет видно из дальнейшего.

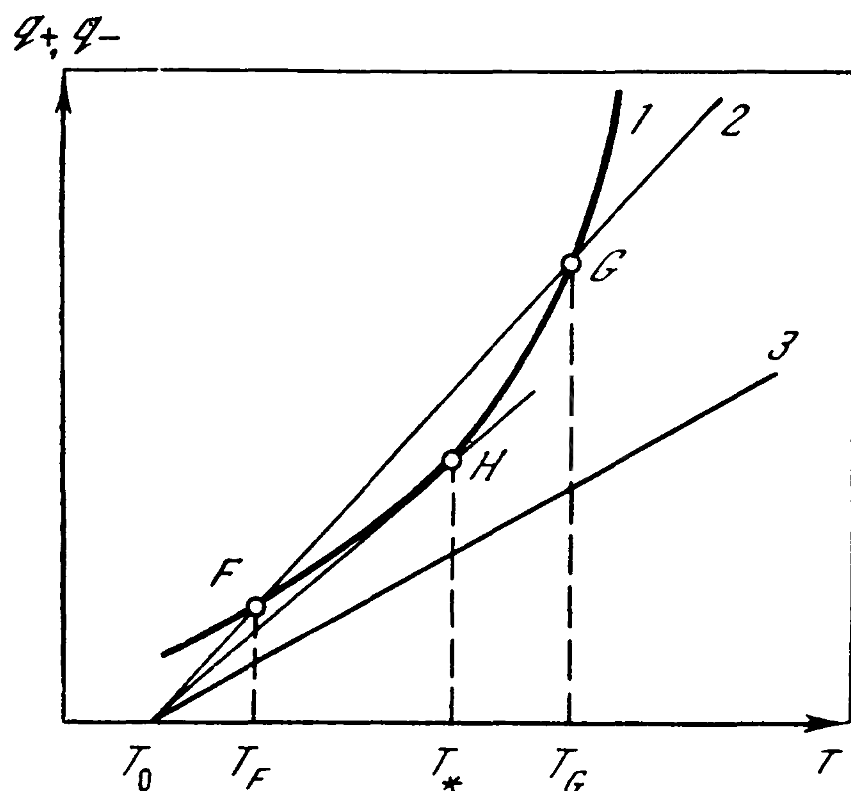
Условие стационарного протекания реакции заключается в равенстве теплоприхода и теплоотвода $q_+=q_-$, которое определяет возможные значения стационарных значений температуры в сосуде.

На рис. 1.12 по оси абсцисс отложена температура, по оси ординат — q_+ и q_-; q_+ растет с температурой так же, как и скорость реакции— по закону Аррениуса (кривая *1*), а скорость отвода тепла — линейно (прямая *2*). Проанализируем, как будет вести себя реагирующая смесь при различном расположении кривых теплоприхода и теплоотвода. Пусть теплоотдача настолько значительна, что прямая теплоотвода пересекает кривую теплоприхода.

Поскольку температура смеси в начальный момент времени равна температуре стенок сосуда T_0, то отвода тепла нет; в то же время в реакции выделяется тепло — температура смеси начинает повышаться. При этом растет разность температур $T-T_0$ между газом и стенками сосуда, что приводит к увеличению скорости теплоотвода. При некоторой температуре газа $T=T_F$ в точке F скорости выделения тепла и теплоотвода сравниваются, газ дальше нагреваться не будет.

Более того, если мы каким-то образом нагреем газ до температуры T_1, немного большей, чем T_F, то, так как в этой точке теплоотдача происходит интенсивнее тепловыделения, температура понизится до T_F, что говорит об устойчивости стационарного режима, которому отвечает точка F. Следовательно, если теплоотдача настолько значительна, что прямая теплоотвода пересекает кривую теплоприхода, то газ, первоначально находившийся при температуре T_0, нагреется до температуры T_F, близкой к T_0, и далее будет долго реагировать при этой температуре.

Вторая точка пересечения — точка G, которая осуществляется при температуре газа $T=T_G$, отвечает неустойчивому режиму. Действительно, если температура будет несколько ниже T_G, то скорость теплоотвода превысит скорость тепловыделения и температура упадет до T_F. Если нагреть газ до температуры $T>T_G$, то тепловыделение будет возрастать дальше. Таким образом, точка G играет роль своеобразного водораздела. При начальной температуре газа ниже T_G газ охлаждается до температуры T_F и реагирует ста-



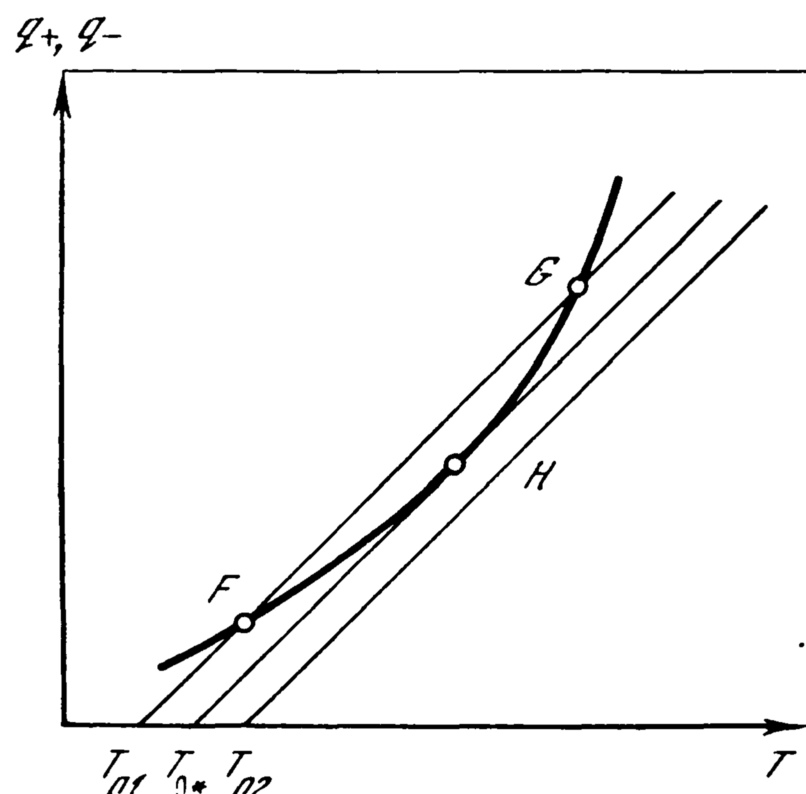


Рис. 1.12

Зависимости тепловыделения (кривая *1*) и скорости теплоотвода (*2* и *3*) от температуры при различных условиях теплоотдачи

Рис. 1.13

Зависимости скорости тепловыделения и скорости теплоотдачи от температуры при различных начальных температурах газа

ционарно; при начальной температуре газа, большей, чем T_G, смесь воспламеняется. Это, однако, не будет самовоспламенением смеси, оно произойдет только в том случае, если мы нагреем смесь до температуры $T > T_G$, гораздо более высокой, чем температура сосуда*. Смесь с начальной температурой $T < T_G$ воспламениться не может.

Проанализируем ту же систему в предположении, что при той же температуре стенок T_0 ухудшились условия теплоотдачи (например, уменьшилось отношение S/V). Кривая тепловыделения, очевидно, не изменится, но угловой коэффициент прямой теплоотвода уменьшится, и может оказаться, что кривая q_+ при всех температурах будет лежать выше этой прямой (прямой *3* на рис. 1.12). В этом случае реагирующая смесь, температура которой равна в начальный момент температуре стенок T_0, начнет неограниченно увеличивать свою температуру и, следовательно, скорость реакции будет неограниченно расти. Произойдет самовоспламенение смеси, стационарного режима экзотермической реакции не будет.

К такому же результату можно прийти, меняя не условия теплоотдачи, а температуру стенок сосуда T_0. При этом наклон прямой теплоотвода останется прежним, но она сместится параллельно самой себе в направлении изменения температуры (рис. 1.13). Очевидно, что при температуре стенок $T_{01} < T_{0*}$ будет существовать стационарный режим, соответствующий температуре T_F (рис. 1.13); при температуре стенок $T_{02} > T_{0*}$ линии q_+ и q_- не пересекаются — происходит взрыв. Наивысшей температурой стенок, при которой возможен стационарный режим, будет, очевидно, T_{0*} — в этом

* С таким случаем мы встречаемся при воспламенении путем адиабатического сжатия. Газ подвергают быстрому сжатию поршнем, передвигающимся в герметически закрытом сосуде. В момент остановки поршня газ нагрет до высокой температуры, тогда как стенки сосуда остаются холодными. Такая постановка опыта позволяет изучать химические реакции при высоких температурах, исключая роль гетерогенных процессов.

случае кривая теплоприхода касается прямой теплоотвода. Из этих рассуждений ясно, что способность горючей смеси к воспламенению характеризуется не какой-то физической константой, связанной с реакционной способностью смеси, как это утверждали первые исследователи явлений воспламенения. На самом деле, самовоспламенение зависит от формы и размеров сосуда, теплопроводности газа и т. д., т. е. не только от скорости химической реакции.

Принципиальным обстоятельством теории Н. Н. Семенова является то, что к анализу, казалось бы, сугубо нестационарного процесса, каким является процесс самовоспламенения, применяется стационарный подход. Условие появления нестационарного режима — взрыва — формулируется как условие исчезновения стационарного режима, т. е. невозможности протекания медленной реакции с тепловыделением, уравновешенным теплоотводом. Привычное представление о самовоспламенении связано с очень быстрой реакцией, вызывающей свечение, резкое повышение давления, иногда даже разрыв сосуда. Н. Н. Семеновым было показано, что хотя реакция идет не при начальной температуре стенок (обычно в опытах фиксируется именно начальная температура, при которой происходит воспламенение), а при более высокой температуре, температура стенок определяет многие важные характеристики процесса, как то: само условие воспламенения, время реакции и др. Если при температуре, скажем, 580 °C воспламенения не было, а при 600° C оно произошло, это не означает, что при 600° C скорость реакции так велика, что может вызвать наблюдаемые внешние проявления взрыва. На самом деле при этой начальной температуре осуществляются такие условия, при которых скорость реакции резко возрастает — в результате достигаются высокие температуры (~1 000—2 000 К), при которых скорость реакции столь велика, что может вызвать свечение, сильный звуковой эффект. Начальная температура, при которой происходит взрыв, не есть какая-то особая точка, в которой скорость реакции терпит разрыв, а воспламенение является следствием того, что начиная с этой температуры теплоотвод не может уравновесить тепловыделение (напомним, что при цепном воспламенении с обрывом цепей в объеме сосуда критическое условие воспламенения $\varphi=0$ обусловлено именно свойствами смеси).

Рассмотрение критических режимов стационарного протекания экзотермической химической реакции в условиях теплоотвода, предложенное Н. Н. Семеновым, обосновано в случае определенных предположений относительно характера зависимости скорости реакции от температуры и ее теплового эффекта, которые, правда, обычно хорошо выполняются для большинства химических реакций. Именно, должен быть большим тепловой эффект химической реакции и должна быть большой энергия активации реакции. Необходимость выполнения этих условий (как уже выяснилось ранее в связи с адиабатическим взрывом) будет ясна из дальнейшего изложения.

Найдем критические условия теплового взрыва, т. е. значения параметров системы на границе между двумя возможными режимами протекания процесса — стационарной медленной реакцией и взрывом.

Подставляя в уравнение баланса тепла (2.55) выражения для q_+, q_- и W и применяя преобразование Д. А. Франк-Каменецкого вблизи температуры стенок $T=T_0$, равной начальной температуре газа, получим уравнение

$$\frac{d\theta}{d\tau}=e^{\theta}-\gamma\theta, \qquad (2.56)$$

в котором использованы безразмерные переменные

$$\theta = \frac{T - T_0}{\Theta}, \qquad \tau = \frac{t}{t_{ia}} \left(t_{ia} = \frac{\Theta c \rho}{Q a_0^n} \frac{1}{k_0} e^{\frac{E}{RT_0}} \right) \qquad (2.57)$$

и введен параметр

$$\gamma = t_{ia}/t_{\alpha} \, (t_{\alpha} = c\rho V/\alpha S), \qquad (2.58)$$

равный отношению адиабатического периода индукции к характерному времени теплоотвода t_{α}. Параметр γ зависит от объема и поверхности сосуда, теплотворной способности и теплопроводности смеси, ее кинетических характеристик и температуры стенок T_0.

Если теплопотери малы ($t_{\alpha} \gg t_{ia}$), то вторым членом в правой части (2. 56) можно пренебречь, и тогда это уравнение совпадает с уравнением (2. 44), описывающим адиабатический тепловой взрыв.

Решение уравнения (2. 56) с начальным условием $\theta(0)=0$ имеет вид

$$\theta = f(\gamma, \tau), \qquad (2.59)$$

а критические условия должны определяться величиной γ, т. е. должны иметь вид

$$\gamma = \frac{t_{ia}}{t_{\alpha}} = \text{const}. \qquad (2.60)$$

Уравнение (2. 60), полученное О. М. Тодесом [38], означает, что на границе взрыва время теплоотдачи и адиабатический период индукции находятся всегда в одном и том же отношении. Задача заключается в вычислении константы в (2. 60) — критического значения γ.

При малых γ характерное время теплоотдачи намного больше характерного времени тепловыделения, и тепло не успевает отводится в стенки сосуда, должен произойти взрыв. В уравнении (2. 56) это проявляется в том, что при достаточно малых γ правая часть уравнения положительна при любых θ, т. е. уравнение

$$e^{\theta} - \gamma\theta = 0 \qquad (2.61)$$

не имеет корней, $d\theta/dt > 0$ при всех t — температура смеси неограниченно увеличивается.

Если γ имеет такое значение, что корни уравнения (2. 61) вещественны, то возможен стационарный режим — температура сначала возрастает, но только до такого значения, при котором $e^{\theta} - \gamma\theta$ обращается в нуль, и далее реакция идет при постоянной температуре. Величина этого разогрева тем больше, чем ближе система к нестационарному состоянию. Однако, как мы увидим ниже, она не может превысить величину $\Theta = RT_0^2/E$.

Условие перехода от стационарного режима к взрыву может быть записано как условие касания кривых $\exp\theta$ и $\gamma\theta$ (см. рис. 1.12 и 1.13). В точке касания, которая отделяет два различных режима протекания реакции,

$$e^{\theta} = \gamma\theta, \qquad \frac{d}{d\theta} e^{\theta} = \frac{d}{d\theta} \gamma\theta, \qquad (2.62)$$

т. е. условия воспламенения имеют вид

$$\gamma = e, \qquad \theta = 1. \qquad (2.63)$$

Равенство $\theta=1$, которое можно переписать в виде

$$T_* - T_0 = \Theta \qquad (2.64)$$

(звездочкой внизу здесь обозначаются величины на пределе воспламенения), определяет максимальный предвзрывной разогрев смеси*.

Поскольку для реакций горения обычно $E \gg RT_0$, то характеристический интервал невелик и обычно не превышает 25—35°.

Кроме заключения о температуре воспламенения, из (2. 63) следует соотношение между величинами, характеризующими рассматриваемую систему, при котором стационарная реакция переходит во взрыв. Подставляя выражение для γ из (2. 58) в первое из условий (2. 63), получим

$$\alpha \frac{S}{V} \frac{\Theta \exp(E/RT_0)}{k_0 a_0^n Q} = e. \qquad (2.65)$$

Это равенство устанавливает на пределе воспламенения связь между начальной температурой T_0, кинетическими характеристиками реакции k_0, E, n, тепловым эффектом Q, концентрацией реагирующего вещества a_0, размерами и формой сосуда V, S, коэффициентом теплоотдачи смеси в данном сосуде, начальным давлением и составом горючей смеси. Так, например, связь между величиной давления на пределе P_* (или минимальным давлением взрыва) и температурой стенок T_0 задается формулой

$$P_*^n \exp(-E_1/RT_0) = \text{const}, \qquad (2.66)$$

в которой E_1 немного отличается от E за счет того, что не очень сильная степенная зависимость перед экспонентой введена в ее показатель (см. (2. 41)).

Соотношение (2. 66) было подтверждено многими экспериментами. Для иллюстрации приведем экспериментальную зависимость минимального давления взрыва от начальной температуры для реакции распада метилнитрита (данные А. Я. Апина, О. М. Тодеса и Ю. Б. Харитона [48]) — рис. 1.14. Как это и предсказывается формулой (2. 66), в координатах $\lg P_*$, $1/T_0$ зависимость является линейной. Тангенс угла наклона прямой определяет значение энергии активации, которая оказывается близкой к 40 000 кал/моль.

Если перестроить график рис. 1.14 на плоскости (P_*, T_0) (рис. 1.15), мы получим кривую, ограничивающую область воспламенения; при P_* и T_0, соответствующих точке, находящейся выше этой кривой, произойдет воспламенение, ниже находится область стационарной реакции.

Существование критических условий, при которых резко меняется характер реакции, явилось основным выводом работ Н. Н. Семенова [15, 45, 46]. Принципиально важным оказался тот факт, что резкое изменение характера протекания химической реакции происходит, несмотря на непрерывную плавную зависимость скорости реакции от температуры.

В последнее время на основе идей, близких к основным идеям теории теплового взрыва, развивается новое направление в математике, которое называют теорией катастроф [49]. Объектом исследований этой теории явля-

* Записывая условие касания кривых $q_+(T)$ и $q_-(T)$ без использования разложения по Д. А. Франк-Каменецкому и учитывая, что в силу зависимости $W(T) \sim \exp(-E/RT)$ производная dW/dT равна $(E/RT^2)\, W$, можно получить

$$T_* = \frac{E}{2R}\left[1 - \sqrt{1 - 4\frac{RT_0}{E}}\right], \qquad (2.64')$$

что совпадает с (2.64) при условии $RT_0 \ll E$. Условию касания в этом случае удовлетворяет также и другое значение T_* со знаком плюс в правой части (2.64'); однако этот корень не имеет физического смысла, так как соответствует чрезмерно высоким температурам порядка E/R.

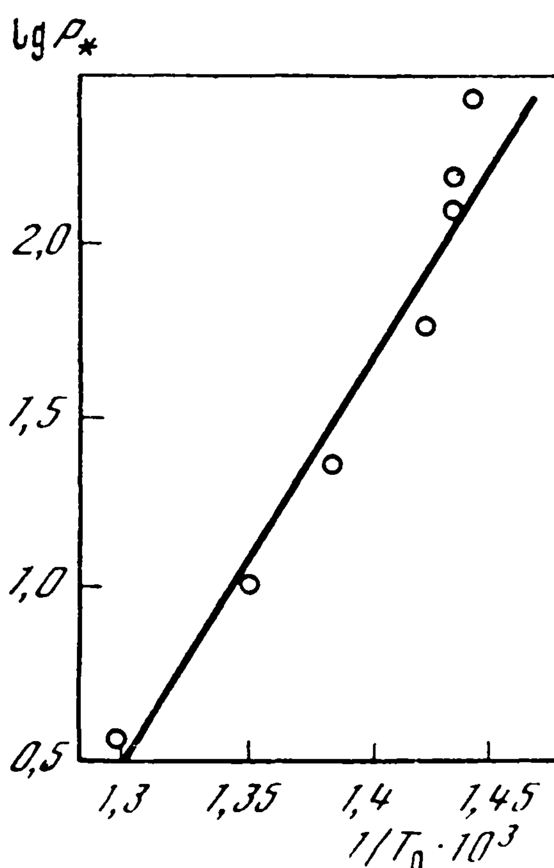


Рис. 1.14

Зависимость минимального давления взрыва от начальной температуры для реакции распада метилнитрата [48]

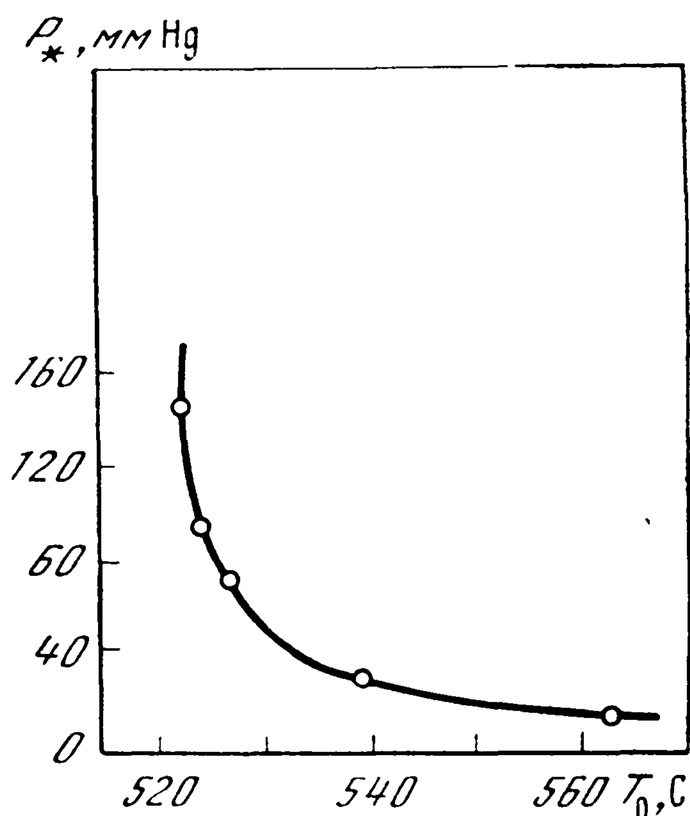


Рис. 1.15

Кривая, разграничивающая область воспламенения метилнитрата (выше кривой) и область медленной реакции в координатах P_*, T_0

ются самые разнообразные эффекты физической и механической природы, которым присуще одно общее свойство: они могут внезапно изменять свой характер при плавном изменении определяющих параметров, аналогично тому, как это происходит в теории теплового взрыва, скажем, при изменении температуры стенок сосуда.

Период индукции теплового взрыва

Важнейшей характеристикой теплового самовоспламенения является период индукции. Интегрируя уравнение (2. 56), получим общее выражение для периода индукции без учета выгорания вещества

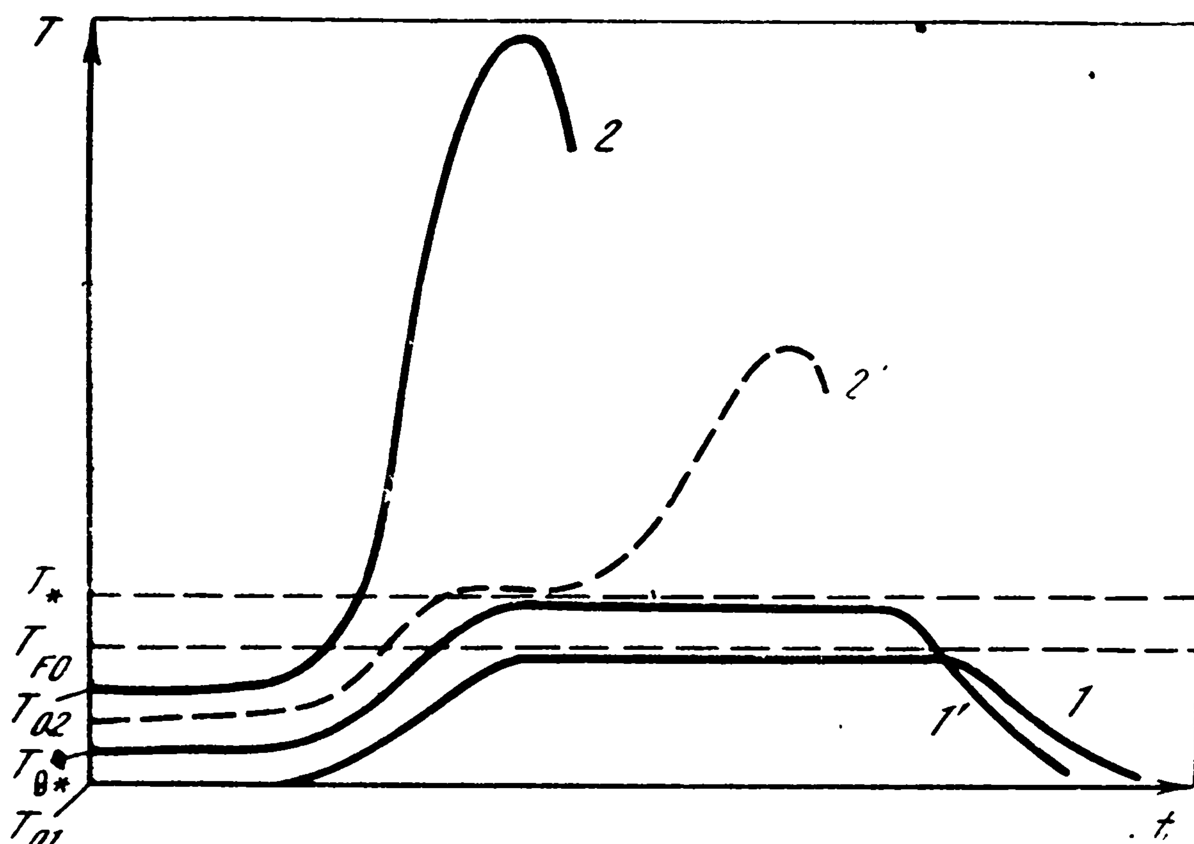
$$\tau_i = \int\limits_0^\infty \frac{d\theta}{e^\theta - \gamma\theta} \qquad (2.67)$$

(верхний предел можно приближенно положить равным бесконечности, так как $E\,(T_b - T_0)/RT_0^2 \gg 1$). Если система находится достаточно «глубоко» во взрывной области, то теплопотерями можно пренебречь, и период индукции становится равным адиабатическому, который мы вычислили выше (см. (2. 50)).

Сделаем качественные выводы о величине периода индукции и временном ходе кинетических кривых, обратившись к диаграмме Н. Н. Семенова (рис. 1.12 и 1.13). Если реакция выходит на стационарный режим (т. F на рис. 1.13), то соответствующая кинетическая кривая $T(t)$ имеет плато с температурой T_{F0} (кривая *1* на рис. 1.16) и смесь реагирует при этой температуре до тех пор, пока не начинает сказываться выгорание, после чего температура из-за теплопотерь в стенки падает до начальной.

При увеличении начальной температуры, равной температуре стенок сосуда, вплоть до значения T_{0*} кинетические кривые сохраняют свой вид (кривая *1'*). При этом время завершения реакции уменьшается, так как реакция происходит при большей температуре. Время выхода системы на стационарный участок порядка времени выравнивания температуры по объему сосуда, определяемого как отношение квадрата размера сосуда к коэффициенту температуропроводности.

При начальной температуре $T_{02} > T_{0*}$ происходит взрыв. Соответствующая кинетическая кривая (кривая *2*) резко изменяет свой характер. Первоначальный быстрый рост кривой замедляется для моментов времени, соответствующих области максимального сближения кривых q_+ и q_-, где производная



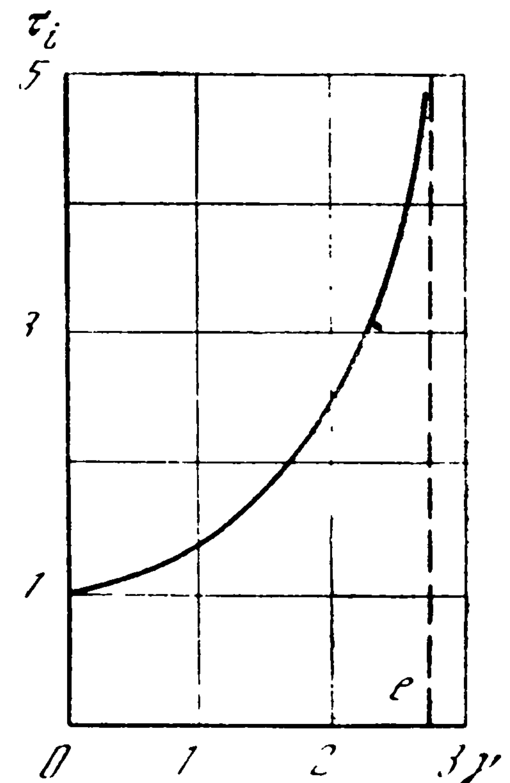


Рис. 1.16

Квазистационарные (кривые 1 и 1') и взрывные (2 и 2') режимы протекания экзотермической химической реакции (кривые отвечают различной температуре стенок сосуда)

Рис. 1.17

Зависимость периода индукции теплового взрыва от параметра γ — отношения характерного времени теплоотдачи к адиабатическому периоду индукции

dT/dt минимальна, кинетическая кривая имеет точку перегиба, затем температура вновь быстро растет. Период индукции в этом случае практически равен адиабатическому.

При уменьшении начальной температуры от T_{02} к T_{0*} соответствующие кинетические кривые заполняют всю область между кривыми 1 и 2 (одна из них показана пунктиром). При T, очень близких к T_{0*}, но бóльших этого значения, период индукции сильно затягивается. Это связано с тем, что в этом случае система долго находится при температурах, отвечающих максимальному сближению кривых q_+ и q_- и весьма малой величине производной dT/dt.

При вычислении периода индукции теплового взрыва для таких кривых (в отличие от кривой 2) уже нельзя пренебрегать теплоотводом. Найдем, следуя [50], приближенное значение периода индукции по (2. 67) вблизи предела воспламенения, считая в соответствии со сказанным, что почти весь период индукции система затрачивает на прохождение узкой «щели» между линиями q_+ и q_-, т. е. находится вблизи точки со значениями параметров $\gamma = e$, $\theta = 1$, отвечающих пределу воспламенения.

Подставляя в интеграл (2. 67) значения θ и γ, близкие к критическим, т. е.

$$\theta = 1 + \chi, \qquad \gamma = (1 - \zeta)e, \qquad \chi \ll 1,\ \zeta \ll 1, \tag{2.68}$$

и пренебрегая малыми высших порядков, получим

$$\tau_i \approx \frac{1}{e}\int_{-1}^{\infty}\frac{d\chi}{(1+\chi)\zeta + {}^1/_2\chi^2} \approx \frac{1}{e}\sqrt{\frac{2}{\zeta}}\int_{-1/\sqrt{2\zeta}}^{\infty}\frac{d\left((\chi+\zeta)/\sqrt{2\zeta}\right)}{((\chi+\zeta)^2/2\zeta)+1} \approx$$

$$\approx \frac{\pi}{e}\sqrt{\frac{2}{\zeta}} = \frac{\sqrt{2}\,\pi}{\sqrt{e\,(e-\gamma)}}, \tag{2.69}$$

т. е. без учета выгорания на пределе воспламенения при $\gamma \to e$ период индукции стремится к бесконечности. Если, например, приближаться к критической точке H путем изменения начальной температуры смеси (температуры стенок сосуда) при фиксированных остальных параметрах (см. рис. 1.13), то период индукции стремится к бесконечности по закону $\tau_i \sim (T_0 - T_{0*})^{-1/2}$ (разложение γ по малой разности $(T_0 - T_{0*})$ дает $\zeta = (T_0 - T_{0*})/\Theta$).

Зависимость периода индукции взрыва от параметра γ, полученная численным интегрированием (2. 67), представлена на рис. 1.17.

Естественно, затягивание периода индукции вблизи предела приводит к значительному выгоранию реагирующего компонента и при уменьшившейся концентрации скорость реакции может оказаться уже недостаточной для взрыва. Поэтому для интервала начальных температур, характеризуемого кинетическими кривыми типа *2'*, промежуточными между взрывными кривыми типа *2* и стационарными типа *1*, необходимо учитывать выгорание реагирующего вещества. Следует отметить, что этот интервал значений T_0 весьма узок (много меньше Θ) и пренебрежение, сделанное Н. Н. Семеновым в работах [45, 46], было весьма разумным.

Поправка на выгорание и максимальное значение периода индукции на пределе воспламенения были вычислены в работе [50], результаты которой были подтверждены прямыми численными расчетами для реакции первого порядка [51].

Поправка на выгорание несущественна, если $T_b - T_0 = Qa_0/\rho c \gg \Theta$. Поэтому теория Н. Н. Семенова является асимптотически справедливой в том пределе, когда энергия активации и теплота реакции велики по сравнению с энергией теплового движения в исходной горючей смеси.

Анализ результатов теории теплового взрыва на «фазовой» плоскости

Проиллюстрируем результаты теории Н. Н. Семенова по тепловому взрыву на «фазовой» плоскости, т. е. на плоскости переменных «концентрация реагирующего вещества — температура». Использование этой плоскости имеет то преимущество, что она позволяет провести рассуждения, абстрагируясь от времени, которое в основную систему уравнений теплового взрыва с учетом выгорания входит только через производные от температуры и концентрации. Переход к фазовой плоскости переменных a, T осуществляется делением уравнения баланса тепла (2. 55), в которое следует подставить выражения для q_+, q_- и W, на уравнение потребления вещества a (2. 20):

$$\frac{dT}{da} = \frac{1}{\rho c} \frac{\alpha (S/V)(T - T_0) - Qk_0 a^n \exp(-E/RT)}{k_0 a^n \exp(-E/RT)}. \tag{2. 70}$$

В случае адиабатического взрыва $\alpha = 0$ и уравнение имеет простой интеграл, который уже выписывался ранее —

$$T = T_b - (Qa/\rho c). \tag{2. 71}$$

На фазовой плоскости (рис. 1.18) в силу физического смысла температуры и концентрации следует рассматривать только первый квадрант. Уравнению (2. 71) в этом квадранте соответствует прямая *1*, соединяющая точки A ($a = a_0$, $T = T_0$) и B ($a = 0$, $T = T_b$), отвечающие начальному и конечному (по завершении реакции) состоянию вещества, а наклон прямой пропорционален теплоте реакции Q. При протекании химической реакции изображающая точка движется от точки A к B с переменной скоростью: вначале это движение медленное (низкие температуры), но по мере возрастания температуры скорость ее резко возрастает и только вблизи точки B в связи с почти полным

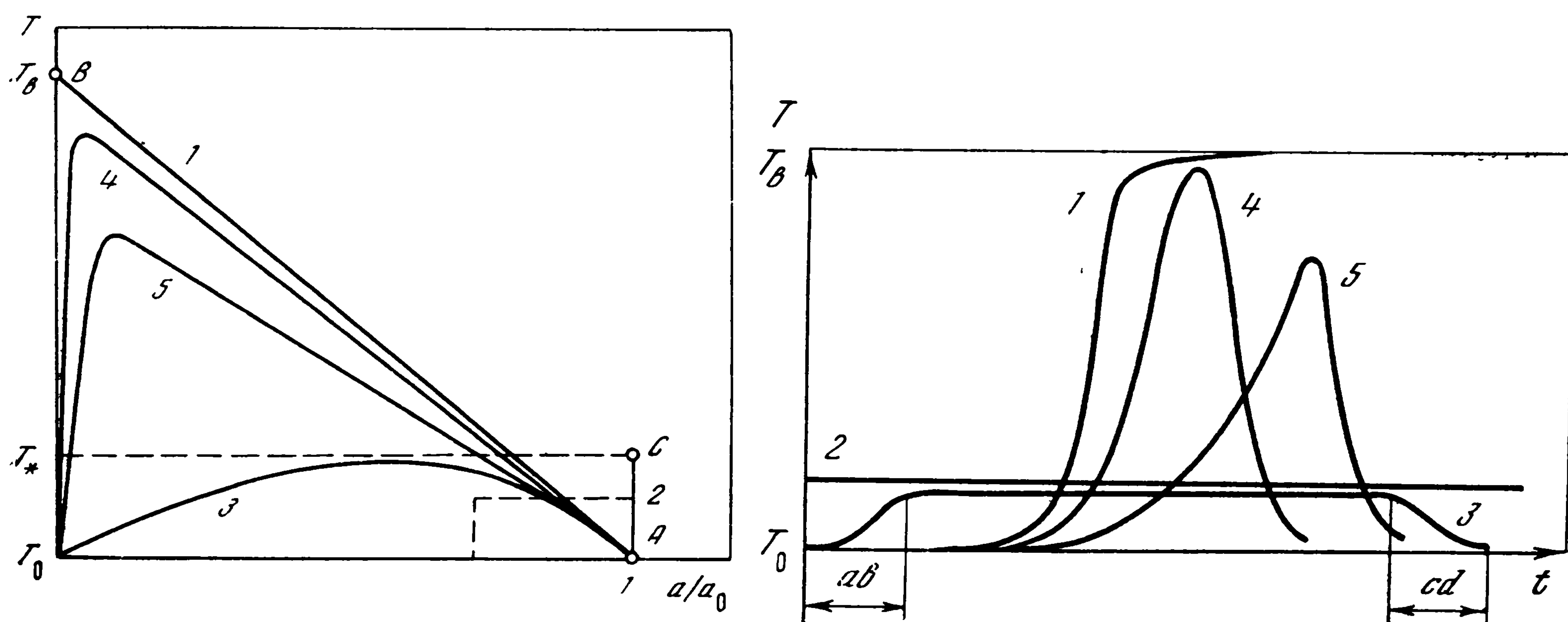


Рис. 1.18

Анализ результатов теории теплового взрыва на «фазовой» плоскости

Рис. 1.19

Развитие экзотермической химической реакции, протекающей в неизолированном сосуде во времени

выгоранием вещества скорость ее снова резко падает. Если от реагирующей системы тепло отводится в стенки сосуда, то соответствующие фазовые кривые лежат под прямой адиабатического протекания реакции, потому что теплоотвод эквивалентен уменьшению теплоты реакции.

Нанесем теперь фазовую кривую, соответствующую стационарному протеканию экзотермической реакции без учета выгорания (теория Н. Н. Семенова) — концентрация реагирующего вещества в сосуде равна ее начальному значению, а температура может принимать постоянные значения, отличные от начальной. На фазовой плоскости этому соответствует участок вертикальной прямой, исходящий из точки A и простирающийся до точки C, соответствующей критической температуре воспламенения T_* (прямая *2*). То, что фазовая кривая стационарных режимов экзотермической химической реакции лежит в недозволенной области — выше прямой адиабатического взрыва, связано с предположением о том, что при повышении температуры в сосуде от начальной до соответствующей стационарному режиму и при последующем стационарном режиме не происходит выгорания реагирующего вещества. В действительности для этого требуется расходование реагирующего вещества, так что качественно докритические режимы протекания реакции должны изображаться кривыми типа кривой *3*. Изображающая точка движется по ней из точки A в начало координат $a=0$, $T=T_0$, отвечающее полному выгоранию и охлаждению вещества, со слабо меняющейся во времени скоростью (изменение температуры невелико, а изменение концентрации слабо влияет на скорость реакции), и лишь при подходе к началу координат ее движение замедляется в связи с преобладанием теплоотвода.

По достижении критических условий температура в сосуде достигает максимально возможного значения, и стационарное протекание реакции становится невозможным — происходит самовоспламенение. Режиму самовоспламенения на рисунке отвечает кривая *4*. Поскольку самовоспламенение происходит быстро и теплоотвод не успевает сказаться, кривая *4* на большей своей части близка к прямой адиабатического взрыва *1* и характер движения

по ней изображающей точки такой же, что и при адиабатическом взрыве. Только вблизи точки B, где движение изображающей точки резко замедляется, начинает сказываться теплоотвод, кривая *4* резко отклоняется от прямой *1* и приходит в начало координат. Движение изображающей точки по ниспадающей ветви кривой *4* происходит со скоростью, определяемой интенсивностью теплоотвода.

Часть фазовой плоскости между кривыми *3* и *4* также вся заполнена интегральными кривыми (что следует из непрерывной зависимости решения от параметров задачи), однако переход от кривой типа *3* к кривой типа *4* происходит резко при небольшом изменении определяющих параметров (температуры стенок сосуда, начального давления, размеров сосуда и т. п.).

Чтобы нагляднее представить протекание во времени химической экзотермической реакции для разных кривых, изображенных на рис. 1.18, рассмотрим качественно (результаты численных расчетов см. на рис. 2.8) изменение температуры в реагирующем сосуде как функцию времени.

На рис. 1.19 представлен случай реакции, идущей по цепному механизму. Поэтому начальные участки кривых *1*, *3*, *4*, *5* меняются экспоненциально. Кривая *3* смещена для удобства изображения влево.
Кривая *1* на этом рисунке отвечает адиабатическому взрыву, во время периода индукции температура растет слабо, а затем начинает резко увеличиваться и выходит на постоянную температуру взрыва. Прямая *2* соответствует стационарному протеканию реакции по Н. Н. Семенову — постоянная температура реагирующего вещества держится бесконечное время (нет выгорания), кривая *3* характеризует квазистационарное протекание химической реакции с учетом начального участка (выхода на режим) и выгорания вещества (конец кривой *3*). Кривые *4*, *5* описывают протекание самовоспламенения при большом удалении от критических условий самовоспламенения (нумерация кривых рис. 1.19 дана в соответствии с нумерацией рис. 1.18). Рассмотрение кривых рис. 1.18 и рис. 1.19 позволяет понять те ограничения, которые лежат в основе теории Н. Н. Семенова.

Теория Н. Н. Семенова, отличаясь наглядностью и простотой, дает хорошие качественные и количественные результаты для многих реагирующих систем. Причина этого состоит в следующем.

1. Теория Н. Н. Семенова является асимптотической теорией, применимой при больших теплотах реакции. В пределе большой теплоты реакции прямая адиабатического взрыва приближается к вертикали (тангенс угла наклона прямой *1* стремится к бесконечности), и фазовая кривая теории Н. Н. Семенова сближается с фазовой прямой адиабатического взрыва. Различие между ними тем меньше, чем больше теплота реакции.

При больших теплотах реакции начальный участок выхода экзотермической химической реакции на стационарный режим (участок ab на рис. 1.19) асимптотически сокращается — меньше прореагировавшего вещества требуется для начального разогрева, а участок cd этого рисунка, связанный с выгоранием, отодвигается к бесконечности.

Таким образом, кривая *3* на рис. 1.19 все ближе прилегает к прямой *2*, соответствующей решению Н. Н. Семенова. Поскольку отличие между ними будет сохраняться лишь только на малых (стремящихся к нулю) участках, теорию Н. Н. Семенова можно рассматривать как основанную на промежуточной (в смысле времени) асимптотике.

2. Теория Н. Н. Семенова является также асимптотической теорией, верной лишь при больших энергиях активации химической реакции.

Эта асимптотика позволяет применять стационарный подход к сугубо нестационарному процессу воспламенения. При больших энергиях активации основное время реакции состоит из времени индукции, после чего она разгоняется настолько быстро, что на остальное химическое превращение уходит пренебрежимо малое время. Чем больше энергия активации, тем меньше предвзрывной разогрев, связанный с периодом индукции, и меньше выгорание вещества.

С точки зрения временно́го протекания реакции не все участки фазовых кривых рис. 1.18 равноценны: основное время реакции соответствует участкам кривых, лежащих в области температуры и концентрации вблизи точки A. С возрастанием энергии активации эта область стягивается к точке A (см. пунктир на рис. 1.18), а критическая точка C также приближается к оси абсцисс. Видно, что при этом отличие между фазовыми кривыми, полученными в теории Н. Н. Семенова, и с учетом выгорания, уменьшается. Поэтому расчет критических условий теплового взрыва по теории Н. Н. Семенова приводит к хорошим результатам для реальных реагирующих систем, у которых, как правило, теплота реакции и энергия активации велики.

Поясним высказанные соображения на языке уравнений. Перепишем систему уравнений нестационарного теплового взрыва в виде

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \frac{Q}{\rho c}\varepsilon W(a,\ T) - \alpha'(T - T_0) \qquad \left(\alpha' = \frac{\alpha}{\rho c}\frac{S}{V}\right), \\ \frac{da}{dt} &= -\varepsilon\widetilde{W}(a,\ T) \qquad \left(\widetilde{W}(a,\ T) = \frac{W(a,\ T)}{W(a_0,\ T_0)}\right). \end{aligned} \tag{2.72}$$

Здесь явным образом выделен малый параметр $\varepsilon = W(a_0,\ T_0) = k_0 a_0^n \times \times \exp(-E/RT_0)$, который представляет собой скорость химической реакции в начальный момент времени ($t=0$, $a=a_0$, $T=T_0$). Введение малого параметра ε отвечает тому обстоятельству, что в случае большой энергии активации при начальной температуре скорость реакции пренебрежимо мала по сравнению со скоростью реакции при более высоких температурах; быстрый рост скорости химического превращения с температурой заключен в функции $\widetilde{W}$.

Будем рассматривать асимптотику решения системы (2. 72) при $\varepsilon \to 0$. В этом случае для определенного интервала времени, в течение которого не происходит значительного увеличения функции (вследствие возрастания температуры), — этот интервал тем больше, чем меньше ε — можно полагать $da/dt=0$ и, следовательно, $a=a_0$.

Одновременно с уменьшением ε будем увеличивать теплоту реакции Q так, чтобы интенсивность тепловыделения εQ в начальный момент времени, приводящая к разогреву вещества, оставалась постоянной величиной $\delta = \varepsilon Q/\rho c$. Тогда вместо системы (2. 72) можно рассматривать одно уравнение

$$\frac{dT}{dt} = \delta\widetilde{W}(a_0,\ T) - \alpha'(T - T_0), \tag{2.73}$$

которое имеет интеграл

$$t = \int\limits_{T_0}^{T} \frac{dT}{\delta\widetilde{W}(a_0,\ T) - \alpha'(T - T_0)}. \tag{2.74}$$

В начальный момент времени теплоотвода из системы нет ($\alpha'(T-T_0)=0$)

и поэтому в соответствии с (2. 74) температура начнет расти со временем с конечной скоростью. Если уравнение

$$\delta\widetilde{W}(a_0, T) - \alpha'(T - T_0) = 0 \tag{2.75}$$

имеет корни, то по достижении наименьшего (T^0) из них рост температуры остановится, и возникнет стационарный режим. Фактически достижение стационарного режима будет происходить асимптотически. Действительно, вблизи T^0 — $\widetilde{W}(a_0, T) = \widetilde{W}(a_0, T^0) + \widetilde{W}'_T(T - T^0)$, и знаменатель интеграла (2. 74) может быть представлен в виде $\delta\widetilde{W}'(T - T^0)$, т. е. интеграл расходится (логарифмическая особенность). При применении разложения аррениусовской функции скорости химической реакции по Д. А. Франк-Каменецкому уравнение (2. 75), как было показано выше, в зависимости от отношения δ/α' имеет либо два корня, либо один (критический режим), либо корни отсутствуют вообще. Первый случай отвечает стационарному режиму экзотермической реакции, третий — неограниченному росту температуры — воспламенению, а второй — границе между ними. Квазистационарная теория Н. Н. Семенова, приводящая к соотношению (2. 75), таким образом, в этой асимптотике описывает критическое условие взрыва.

Возвращаясь ко второму уравнению системы (2. 72), отметим следующее. Во-первых, поскольку стационарный режим реакции достигается асимптотически, через бесконечное время, нельзя, строго говоря, считать решением этого уравнения $a = a_0$ — нужно учитывать выгорание (поправка на выгорание была выполнена в [50]). Во-вторых, при больших разогревах сильно растет функция $\widetilde{W}$ и поэтому даже при малых ε правая часть уравнения потребления вещества отлична от нуля. Иными словами, предложенную асимптотику можно применять лишь в ограниченном интервале температур. Для описания полного поведения во времени воспламеняющейся системы она не годится. В последнем случае может принести много информации анализ кривых на фазовой плоскости.

В заключение этого параграфа заметим следующее. Предположение о постоянстве температуры по сосуду, используемое в теории Н. Н. Семенова, эквивалентно предположению об интенсивном перемешивании реагирующей смеси, приводящем к выравниванию температуры и концентрации по сосуду. Теплоотдача при этом лимитируется тепловым сопротивлением узкого пограничного слоя газа у стенок сосуда, и для точного расчета теплового взрыва нужно уметь рассчитывать этот пограничный слой и определять коэффициент теплоотдачи α.

Другой предельный случай, соответствующий чисто кондукционной теплопередаче в горючей смеси, когда распределение температуры неоднородно по объему реакционного сосуда и температура достигает максимальной величины в его центре, рассмотрен Д. А. Франк-Каменецким. Им была решена задача о тепловом взрыве в сосудах правильной формы: в плоском слое между двумя бесконечными параллельными пластинами равной температуры, в бесконечном цилиндре и в сферическом сосуде. Во всех этих случаях результат анализа можно сформулировать на языке теории Н. Н. Семенова с экспоненциальной зависимостью скорости реакции от температуры (т. е. с использованием разложения Д. А. Франк-Каменецкого в аррениусовском выражении для скорости реакции). Детальная картина распределения температуры в сосуде, заполненном реагирующей смесью, позволила найти точное значение коэффициента теплопередачи α, фигурирующего в теории Н. Н. Семенова.

Точнее, можно сказать, что уже соображения размерности устанавливают вид зависимости α от теплопроводности λ и размера сосуда r_0: $\alpha = \mathrm{Nu}\ \lambda/r_0$, где Nu — безразмерное число, так называемый критерий Нуссельта. Но только рассмотрение всей пространственной задачи позволяет определить численные значения критерия Нуссельта. В дальнейшем было проведено естественное обобщение задачи для случая сосуда произвольной формы. Подробно этот круг вопросов рассмотрен во второй главе.

Возможно и другое обобщение задачи — рассмотрение сосуда, стенки которого имеют различную заданную температуру в разных точках поверхности. В этом случае определяющую роль играют наиболее горячие точки поверхности. Таким образом, возникает задача о зажигании реагирующего вещества накаленной поверхностью. Подробное изложение основных положений теории зажигания и ее результатов содержится в главе 3.

§ 3. Гомогенный химический реактор идеального перемешивания

Способы осуществления процесса горения в потоке

В технике горение, как правило, используется в проточных системах. Горючее и окислитель непрерывно подаются в камеру сгорания (реактивного двигателя, топки, энергетической установки и т. п.), а из нее отводятся продукты горения — горячий газ, являющийся основным рабочим телом в техническом устройстве.

Существуют два способа осуществления химической экзотермической реакции в потоке заранее перемешанных газов. Первый из них заключается в том, что, скажем, в цилиндрическую камеру сгорания с торца подается смесь горючего и кислорода или воздуха таким образом, что она движется параллельными слоями, т. е. скорость всех частиц газа в данном сечении, кроме тех, которые находятся непосредственно у стенки камеры, практически одинакова. Если скорость потока достаточно велика, так что диффузия и теплопередача в направлении, обратном потоку, не играют роли, то каждый элемент газа ведет себя так же, как и в реагирующей покоящейся среде, находящейся при постоянном давлении. По мере движения газа вдоль трубы, если теплоотдача мала, его температура все время повышается за счет выделяющегося в ходе реакции тепла. Зависимости температуры и концентрации реагирующего вещества от координаты вдоль движения потока газа соответствуют зависимостям температуры и концентрации от времени при протекании реакции в покоящейся среде.

Переход от производных по времени в уравнениях адиабатической химической реакции (уравнения (2. 21), (2. 22)) к производным по координате связан с переходом от лагранжевой координаты, характеризующей поведение отдельной частицы газа, к эйлеровой координате, которая употребляется для описания характеристик движения газа в фиксированных точках пространства. В случае, когда движение зависит только от одной пространственной координаты, связь между лагранжевой и эйлеровой координатами наиболее проста.

Производная по времени в лагранжевых координатах совпадает с субстанциональной производной d/dt, которая в эйлеровых координатах для плоского одномерного течения имеет вид

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u\frac{\partial}{\partial x}, \qquad (3.1)$$

где u — скорость движения частицы газа, x — пространственная координата. Поэтому при стационарном режиме горения основные уравнения получаются из уравнений адиабатического теплового взрыва заменой $\partial/\partial t$ на $u\partial/\partial x$. Начальное условие при $t=0$ переходит в граничное условие при $x=0$ — сечении, начиная с которого мы следим за протеканием химической реакции в потоке. В этом сечении в поток непрерывно подается реагирующая смесь с исходными физико-химическими свойствами (температурой, концентрацией реагирующего вещества и др.).

Отметим, что для интегрирования системы уравнений рассматриваемого режима горения в потоке надо знать изменение скорости газа в пространстве или скорость как функцию температуры. Последняя может быть получена из рассмотрения уравнения неразрывности

$$\rho u=\rho_0 u_0, \tag{3. 2}$$

где индекс 0 относится к сечению $x=0$, и уравнения состояния газа при постоянном давлении (реактор обычно — широкая труба и при малых дозвуковых скоростях потока давление успевает выравниваться по всей камере сгорания)

$$\rho T=\rho_0 T_0 \tag{3. 3}$$

(молекулярные веса исходного вещества и продуктов реакции для простоты считаем одинаковыми), т. е.

$$u=u_0 T/T_0. \tag{3. 4}$$

При первом способе организации горения в потоке выгорание большей части реагирующего вещества происходит практически мгновенно, спустя время t_{ia} (периода индукции) после начала реакции в данной частице. Поэтому зона химического превращения находится на расстоянии $x_i=\int\limits_0^{t_{ia}} u\,dt$ от торца камеры сгорания.

Такой режим горения в потоке, при котором воспламенение горючего происходит за счет теплового саморазогрева, получил название индукционного; он осуществляется в газовой фазе горения ряда порохов и конденсированных взрывчатых веществ, в некоторых химических технологических процессах (реакторы «идеального вытеснения»), в некоторых типах камер сгорания реактивных двигателей. Важным вопросом в теории индукционного горения является его взаимосвязь с тепловым распространением ламинарного фронта пламени, в частности теория критических условий перехода одного режима горения в другой. Поэтому более подробно теория индукционного горения излагается после теории теплового распространения пламени, в четвертой главе.

Использование индукционного режима горения в химических реакторах и технологических устройствах, требующих максимальной интенсификации процесса, невыгодно, так как большая часть трубы используется неэффективно — только для того, чтобы повысить температуру смеси при очень маленькой скорости реакции.

Вполне естественным является стремление использовать возникающее в ходе реакции тепло для подогрева свежей смеси. Если мы прибавим к поступающей смеси горячие продукты реакции, то из-за разбавления смеси скорость реакции понизится, но так как одновременно повысится температура,

которая ускоряет реакцию чрезвычайно сильно, то суммарный эффект может оказаться положительным, т. е. скорость реакции возрастет.

Таким образом, для интенсификации процесса надо стремиться не к движению газа параллельными слоями, а наоборот, — к возможно более полному перемешиванию газа. Это и есть второй способ организации горения в потоке. Практически этот способ можно осуществить, например, в аппарате такой конструкции: смесь подается по периферии цилиндра, а отводится от центра по оси цилиндра (рис. 1.20). В таком аппарате может быть достигнута следующая ситуация: на входе мы имеем исходную концентрацию реагирующего вещества a_0 и температуру T_0, а во всем сосуде ввиду практически полного и быстрого перемешивания концентрация a и температура T постоянны. Состав и температура газа на выходе из аппарата такие же, как и внутри его.

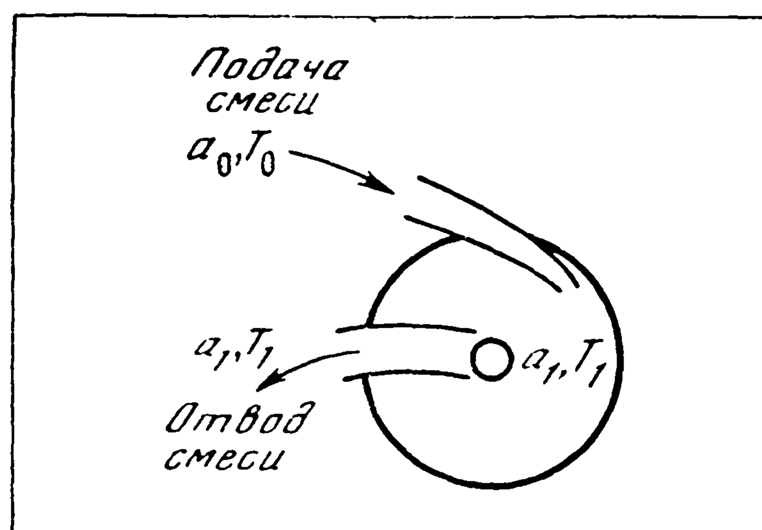


Рис. 1.20

Химический реактор, в котором осуществляется перемешивание исходной горючей смеси и горячих продуктов горения

Первое рассмотрение кинетических закономерностей изотермического протекания реакции в реакционном сосуде, в котором перемешивание протекает настолько энергично, что внутри сосуда не образуются заметные разности концентраций, было дано Боденштейном и Вольгастом (K. Wolgast) [52]. Химические реакторы, в которых обеспечиваются однородность состава реагирующей смеси и однородность ее свойств по всему объему реактора, называются химическими реакторами идеального смешения или гомогенными химическими реакторами.

Здесь мы рассмотрим закономерности протекания экзотермической химической реакции в условиях полного перемешивания с учетом повышения температуры за счет реакции.

Стационарные режимы горения в гомогенном химическом реакторе

В стационарных условиях скорость поступления реагирующего вещества в реакционный сосуд равна сумме скорости потребления вещества в ходе химической реакции и скорости выноса вещества с отходящими газами:

$$Ga_0 = Ga + VW(a, T), \quad (3.5)$$

где a — относительная весовая концентрация реагирующего вещества, ее удобно использовать, поскольку в реакторе сохраняется полный массовый поток G (в г/сек); V — объем реактора. Подчеркнем еще раз, что концентрация и температура уходящего газа совпадают со значениями a и T в реагирующем газе и что реактор — широкая труба с нулевым гидродинамическим сопротивлением.

Уравнение теплового баланса в отсутствие тепловых потерь может быть записано в виде равенства потока энергии, поступающего в реактор, и потока энергии, отводимого из него:

$$G(Qa_0 + cT_0) = G(Qa + cT) \quad (3.6)$$

(c — теплоемкость при постоянном давлении).

Используя это соотношение между текущими значениями концентрации и температуры и задавая выражение аррениусовского типа для скорости химической реакции, представим уравнение (3. 5) в виде

$$\frac{G}{V}c(T-T_0)=QW_1(T), \tag{3.7}$$

$$W_1(T)=W[a(T),\ T]=k_0a_0^n\left(\frac{T_b-T}{T_b-T_0}\right)^n e^{-\frac{E}{RT}}\left(T_b=T_0+\frac{Qa_0}{c}\right).$$

Функция тепловыделения $QW_1(T)$ представлена на рис. 1. 21. Графически решения уравнения (3. 7) можно найти, определив точки пересечения этой кривой с прямыми теплоотвода *, наклон которых зависит от времени пребывания частицы вещества в сосуде, обратно пропорционального отношению G/V. Эти прямые могут располагаться относительно кривой тепловыделения тремя способами.

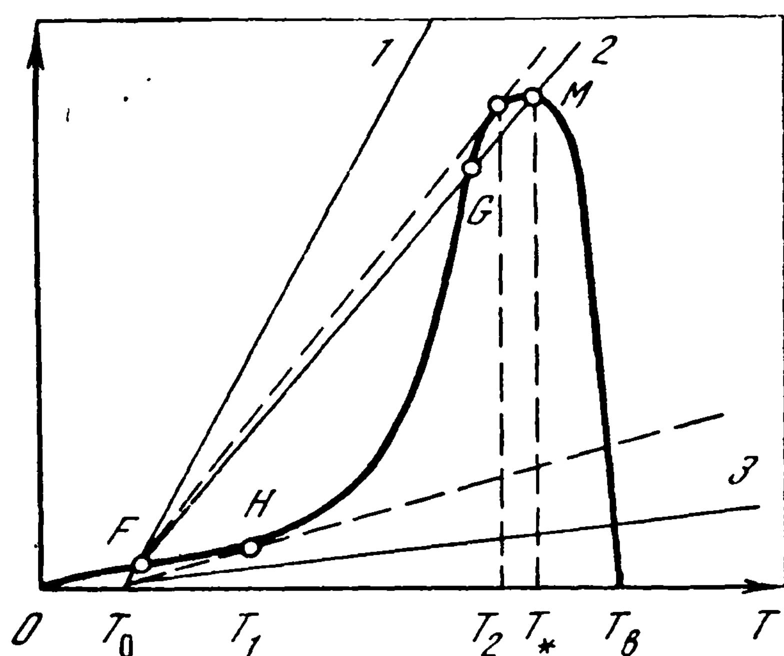


Рис. 1.21

Зависимости скорости тепловыделения (кривая *FHGM*) и скорости теплоотвода (прямые *1—3*) от температуры в гомогенном химическом реакторе

Пунктиром нанесены прямые теплоотвода, касающиеся кривой тепловыделения

1. При большой скорости потока (прямая *1*) струя успевает уносить тепло, выделяющееся в реакции. В этом случае возможен только один стационарный режим, характеризующийся малым разогревом смеси. Реакция идет с небольшой скоростью, и выгорание очень мало.

2. Если, напротив, скорость струи мала (прямая *3*), то среднее время пребывания частицы в сосуде больше периода индукции химической реакции, и реализуется один стационарный режим с большой температурой, близкой к T_b. Скорость химической реакции при этом не очень большая, поскольку процесс происходит при почти полном выгорании реагирующего вещества.

3. При промежуточных значениях скорости струи в довольно широком интервале ее изменения кривая тепловыделения пересекается с прямой теплоотвода (прямая *2*) в трех точках.

Средняя точка пересечения G соответствует неустойчивому режиму, поскольку достаточно лишь небольшого изменения состояния системы, чтобы вследствие нарушения равенства теплоприхода и теплорасхода произошел переход в точку F или точку M, которые являются устойчивыми **.

Режим, отвечающий точке F, представляет собой медленную реакцию при температуре, близкой к температуре стенок сосуда. Граница существования

* Имеется в виду теплоотвод продуктами реакции, вытекающими из реактора с температурой более высокой, чем температура поступающей исходной смеси.

** Здесь речь идет о «естественной» устойчивости при постоянных условиях на входе в реактор. Можно рассматривать и возможность регулирования условий на входе (например, скорости подачи) в зависимости от параметров выходящего газа (например, его температуры). В таком регулируемом режиме становится возможным и проведение реакции в режиме типа средней точки, что технологически оказывается иногда выгодным. Вопросы устойчивости и регулирования режимов работы химических реакторов подробно рассмотрены, например, в монографиях [50, 53, 54].

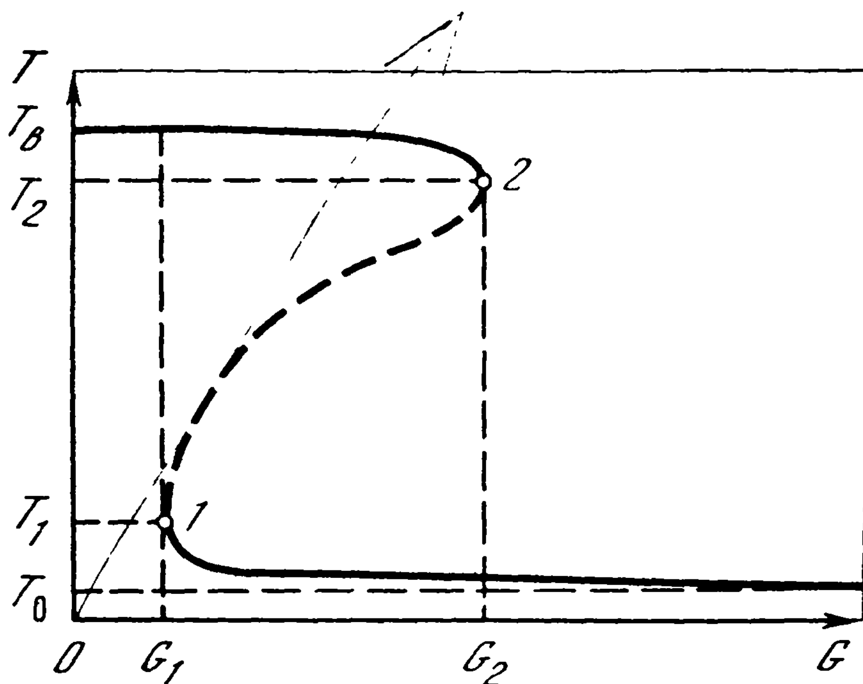
этого режима по своему физическому смыслу совпадает с пределом теплового взрыва в теории Н. Н. Семенова. Действительно, при увеличении времени пребывания, что эквивалентно в теории теплового взрыва уменьшению теплоотдачи, происходит сближение точек F и G, и, наконец, после касания в точке H стационарный режим с малым разогревом становится невозможным — происходит самовоспламенение. Нетрудно убедиться, что максимально возможный разогрев смеси, как и в теории Н. Н. Семенова, равен характеристическому интервалу температур $\Theta = RT_0^2/E$.

Однако имеются и существенные различия между самовоспламенением в струе и замкнутом сосуде. В теории теплового взрыва отсутствие самовоспламенения объясняется интенсивным теплообменом горючей смеси с окружающей средой. В случае же проточного химического реактора собственная теплоемкость реагирующего газа обусловливает отсутствие самовоспламенения при большой скорости струи даже при адиабатических условиях протекания реакции.

Еще одно различие связано с учетом выгорания. В теории теплового взрыва учет выгорания реагирующего вещества приводит к тому, что переход от реакции с малым разогревом к воспламенению оказывается плавным — даже при достаточно больших энергии активации и теплоте реакции этот переход совершается, хотя и при весьма малом, но все же конечном изменении параметров. При изучении процессов в гомогенном химическом реакторе идеального перемешивания выгорание учитывается с помощью использования связи (3. 6) между концентрацией и температурой. Поэтому переход между самовоспламенением и стационарным низкотемпературным режимом отвечает строго скачкообразному поведению реакции: как бы мало мы не перешли предел, в струе произойдет воспламенение. Физически это связано с тем, что в струе с непрерывной подачей вещества мы можем предоставить системе неопределенно долгое, не лимитированное выгоранием время для выявления стационарности или нестационарности режима; поэтому и существуют режимы реакции, абсолютно резко (а не асимптотически, приближенно!) отделенные друг от друга.

Построим по данным рис. 1.21 зависимость температуры газа в реакторе от массового расхода газа G (рис. 1.22).

При больших скоростях возможен один режим с малой скоростью реакции при температурах, близких к T_0. По мере уменьшения скорости струи температура, при которой идет реакция, нарастает, но, как это видно на рис. 1.21, очень незначительно. Начиная со значения скорости струи, равного G_2, при котором прямая теплоотвода (верхняя пунктирная прямая рис. 1.21) касается кривой тепловыделения, возможны, вообще говоря, два устойчивых режима — один с большой (точка M на рис. 1.21), другой с малой (точка F на рис. 1.21) скоростью реакции. Осуществление того или другого из этих двух режимов зависит от того, в каких условиях находилась смесь в сосуде. Если смесь горела при высоких температурах (малые G) и мы перешли в рассматриваемую область постепенным увеличением скорости струи, то осуществится тот режим, который соответствует более высокой температуре (верхняя ветвь кривой рис. 1.22). Если же соответствующие условия для протекания горения созданы уменьшением G от тех значений, при которых реакция идет при температурах, близких к T_0, то будут осуществляться состояния, описываемые нижней ветвью кривой рис. 1.22. Для того чтобы перейти от одного режима к другому, можно воспользоваться двумя способами. Либо надо так изменить скорость струи или температуру, чтобы тот режим, который мы хотим осуществить, оказался единственно возможным, либо при дан-



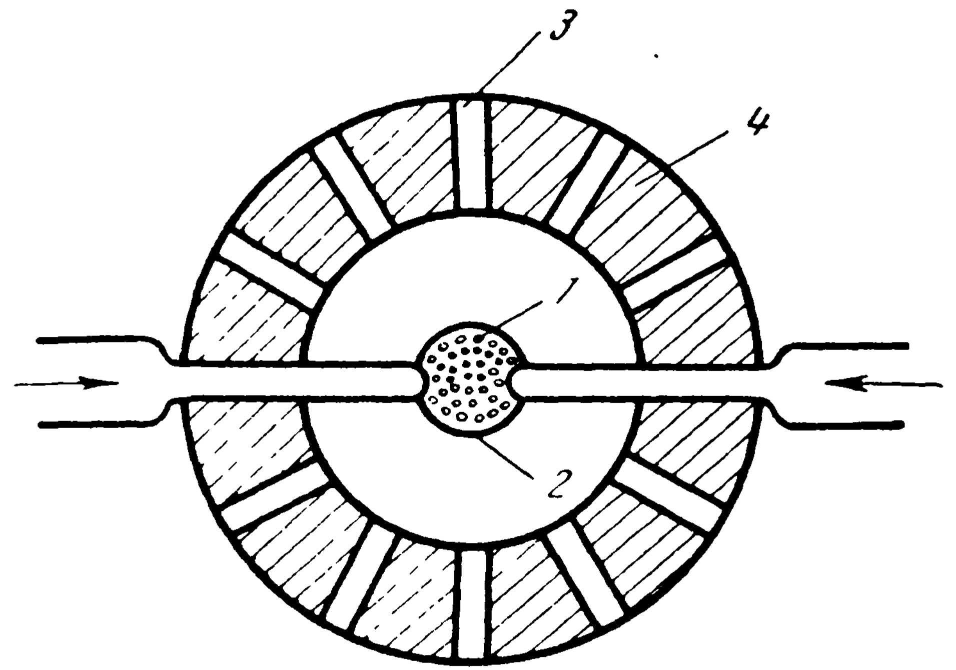


Рис. 1.22

Зависимость температуры газа в гомогенном химическом реакторе от массового расхода газа (без учета теплопотерь)

Пунктиром показана неустойчивая часть кривой

Рис. 1.23

Схема гомогенного химического реактора, использованного Лонгвеллом и Вейссом [56] для изучения процесса горения углеводородов

ной скорости струи очень сильно изменить температуру T_0 (параллельное перемещение прямых теплоотвода на рис. 1.21).

Рис. 1.22 показывает неоднозначный, гистерезисный характер процессов в гомогенном химическом реакторе идеального перемешивания. При постоянной начальной температуре газа T_0 переход от низкотемпературного режима к верхнему, т. е. самовоспламенение, осуществляется при уменьшении расхода газа до значения $G < G_1$. Если теперь увеличивать расход газа, то высокотемпературный режим будет существовать и при значениях G, больших чем G_1, вплоть до $G=G_2$, при котором произойдет переход к низкотемпературному режиму («потухание»).

Пунктирная часть кривой на рис. 1.22 соответствует неустойчивым режимам, которым отвечают точки типа точки G на рис. 1.21, и поэтому без специального регулирующего устройства неосуществима. Найдем значения расхода газа и температуры, соответствующие воспламенению (точка *1*) и потуханию (точка *2*), полагая для простоты $n=1$. Переписывая уравнение (3. 7) в виде

$$\frac{G}{V} = k_0 \frac{T_b - T}{T - T_0} e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{3.8}$$

дифференцируя его по T и удовлетворяя условию $dG/dT=0$, получим квадратное уравнение относительно T, из которого с точностью до малых второго порядка по параметрам RT_0/E, RT_b/E следует

$$T_1 = T_0 + \frac{RT_0^2}{E}, \qquad T_2 = T_b - \frac{RT_b^2}{E}. \tag{3.9}$$

Итак, разогрев газа на величину, превышающую характеристический интервал, приводит, как и в теории теплового взрыва, к самовоспламенению. В режиме горения понижение температуры газа на такую же величину, но уже построенную по максимальной температуре T_b, приводит к потуханию; это явление не имеет аналогии в теории теплового взрыва.

Заметим, что температура T_2 с точностью до малых второго порядка по параметру RT_b/E совпадает с температурой T_*, в которой достигается максимум тепловыделения (ср. значения T_2 из (3. 9) и T_* из (2.24)).

Подстановка значений T_1 и T_2 в (3. 8) дает значения массового расхода газа

$$G_1 = eVk_0 \frac{E(T_b - T_0)}{RT_0^2} e^{-\frac{E}{RT_0}}, \qquad G_2 = \frac{1}{e} Vk_0 \frac{RT_b^2}{E(T_b - T_0)} e^{-\frac{E}{RT_b}}, \tag{3.10}$$

которые определяют границы существования каждого из режимов.

Впервые возможность осуществления двух различных режимов протекания экзотермической реакции в гомогенном химическом реакторе была показана в работе [55].

Экспериментально высокотемпературный стационарный режим горения впервые был осуществлен Лонгвелом (J. P. Longwell) и Вейсом (M. A. Weiss) [56] в сферическом реакторе идеального смешения, схема которого представлена на рис. 1.23. Гомогенная смесь окислителя (воздух) и горючего (смесь углеводородов) предварительно хорошо перемешивалась, подогревалась до нужной температуры (чтобы испарились капли горючего) и подавалась через множество щелей (*1*), проделанных в небольшом металлическом шарике (*2*), располагавшемся в центре реактора. Продукты реакции выводились через каналы (*3*) во внешней оболочке реактора (*4*). Полученные данные по пределам существования высокотемпературного режима и анализ состава продуктов реакции позволили установить кинетические параметры реакции и высказать соображения о лимитирующей стадии химического превращения, ею оказалась стадия окисления окиси углерода. Экспериментальные зависимости $T(G)$ в гомогенном химическом реакторе были получены в опытах [57].

Теплонапряженность процесса горения в химическом реакторе идеального перемешивания

Раньше уже отмечалось, что для интенсификации процесса горения в химическом реакторе необходимо обеспечить возможно более полное перемешивание газа. Остановимся на этом вопросе более подробно.

Интенсивность тепловыделения в химическом реакторе определяется величиной $\Phi = QW$ — количеством тепла, выделяющегося в единице объема за единицу времени. Эта величина в теплотехнике называется теплонапряженностью и измеряется в ккал/м^3·час; ее максимальное значение определяет верхний предел интенсификации аппаратов, в которых сжигают топливо (в топках, горелках и т. п.).

Среди рассмотренных выше режимов горения в гомогенном химическом реакторе наибольший интерес с точки зрения реализации максимальной теплонапряженности представляет режим, отвечающий точке M на рис. 1.21. В этой точке температура газа близка к максимальной: $T_* = T_b(1 - nRT_b/E)$ (см. формулу (2. 24)), выгорание реагирующего вещества весьма значительно: $a_*/a_0 = nRT_b^2/E(T_b - T_0)$ (см. (2. 25)), а скорость реакции достигает своего максимального значения:

$$W = W_{\max} \approx \frac{k_0}{e}\left(a_0 n \frac{RT_b^2}{E(T_b - T_0)}\right)^n e^{-\frac{E}{RT_b}}. \tag{3.11}$$

Приведем оценку, показывающую, что режим горения в точке M обеспечивает более эффективное использование объема реактора по сравнению с горением в струе без перемешивания.

Из уравнения (3. 7) следует, что при заданных входных параметрах объем реактора, работающего в режиме точки M, равен

$$V \approx \frac{Gc(T_b - T_0)}{QW_{\max}} = \frac{Ga_0}{W_{\max}}. \tag{3.12}$$

Объем, необходимый для достижения состояния реагирующей смеси, отвечающего точке M, при проведении реакции в струе без продольного перемешивания оценивается как

$$V' \approx Gt_{ia}/\rho. \tag{3.13}$$

Отношение этих объемов, выраженное через свойства горючей смеси (подставляем t_{ia} из (2. 35) и $W_{\max}$ из (3. 11), $n=1$) равно

$$\frac{V'}{V} \approx \frac{e^{\beta-1}}{\beta^2}, \qquad \beta = \frac{E(T_b - T_0)}{RT_0T_b}, \tag{3.14}$$

что, например, при $T_b = 2000$ K, $T_0 = 1000$ K, $E = 30$ ккал/моль дает $V'/V \approx 12$.

Таким образом, перемешивание с продуктами реакции, которое осуществляется в гомогенном химическом реакторе, является эффективным способом преодоления задержки экзотермической реакции, вызываемой разогревом системы. Процент разбавления исходной смеси продуктами реакции весьма значительный: в рассмотренном примере $a/a_0 \approx 27\%$.

Чтобы горение в реакторе идеального перемешивания осуществлялось наиболее интенсивно, необходимо с помощью подогрева горючей смеси, поступающей в реактор, добиться осуществления высокотемпературного режима. Затем, увеличивая скорость подачи газа, можно достичь максимальной теплонапряженности. Конкретные значения теплонапряженности, теоретически возможные и достигаемые в экспериментах, приводятся в § 4 (см. табл. 1.5). Экспериментальные исследования эффективной производительности гомогенного химического реактора проводились в работах [58—60].

Представляет большой интерес и другая задача: каким образом можно достичь большой глубины превращения (99 или 99,9%) при минимальном объеме химического реактора? Наиболее эффективной в этом случае является комбинация реактора идеального перемешивания, настроенного на максимальную скорость реакции, что отвечает обычно 80—90% превращения, и присоединенного к нему реактора идеального вытеснения для дожигания смеси (доведения степени превращения от 80—90% до 99—99,9%). Получение очень высокого, близкого к 100%, выхода в реакторе идеального перемещения невыгодно.

Отметим еще один важный аспект проблемы осуществления максимальной теплонапряженности. Бóльшую скорость реакции можно было бы получить с помощью предварительного нагрева исходной реагирующей смеси теплопередачей от продуктов горения через стенки в противоточном теплообменнике. Такая организация процесса позволяет совместить высокую температуру проведения реакции с высокой концентрацией реагирующего вещества. С помощью противоточного теплообменника можно получить в реагирующем газе температуру более высокую, чем «теоретическая» температура T_b, и притом без привлечения внешних источников тепла! Максимальная температура тем выше, чем больше интенсивность теплообмена и поверхность теплообменника на единицу массы реагирующего вещества.

Однако организация теплообмена без перемешивания исходной смеси и продуктов горения сопряжена с принципиальными трудностями:

вблизи твердых поверхностей течение становится ламинарным и интенсивность теплопередачи падает по сравнению с турбулентным потоком; к тому же при высоких температурах, близких к T_b, возникает и проблема выбора достаточно жаростойких материалов. Между тем в реакторе идеального перемешивания подогрев исходной смеси за счет турбулентного перемешивания протекает весьма интенсивно и не ограничен никакой самой высокой температурой. Именно в связи с преимуществами турбулентного перемешивания проблема реактора идеального смешения особенно интересна с технической точки зрения.

Представляют также интерес режимы протекания автокаталитических или разветвленных цепных реакций в реакторе со смешением. Особенность их заключается в том, что примешивание смеси, в которой реакция достигла значительной глубины превращения, существенно сокращает период индукции свежей смеси.

Влияние теплоотвода

Выше был рассмотрен идеальный химический реактор, в котором отсутствует теплоотвод в стенки сосуда. Учет теплоотвода, который в реальном аппарате всегда имеет место, приводит к возникновению ряда особенностей, меняющих вид кривой в плоскости (T, G) [61].

Напишем уравнение теплового баланса с учетом теплоотвода в окружающую среду

$$G\,(cT_0+Qa_0)=G\,(cT+Qa)+\alpha S\,(T-T_0) \qquad (3.\ 15)$$

(α — коэффициент теплоотдачи, S — площадь поверхности реактора). Отсюда, задаваясь определенным значением концентрации, можно найти температуру в реакторе при заданной скорости струи

$$T=T_0+\frac{Q\,(a_0-a)}{c+(\alpha S/G)}\,. \qquad (3.16)$$

Как и в адиабатическом сосуде, температура линейно связана с концентрацией, причем учет теплоотдачи эквивалентен увеличению эффективной теплоемкости вещества (ср. (3. 15) и (3. 6)). Это вытекает из того, что и расход тепла на нагревание газа, зависящий от его истинной теплоемкости, и расход тепла вследствие теплоотдачи в окружающую среду пропорциональны разности температур $(T-T_0)$, что и позволяет объединить соответствующие члены в уравнении (3. 15) и ввести понятие эффективной теплоемкости.

Задача определения стационарных режимов сводится теперь к уравнению

$$\frac{G}{V}(T-T_0)\left(c+\alpha\,\frac{S}{G}\right)=QW_1(T), \qquad (3.17)$$

которое следует из (3. 15) после подстановки в него a из (3. 5). В выражении (3. 7) для $W_1\,(T)$ под T_b нужно теперь понимать

$$T_b'(G)=T_0+\frac{Qa_0}{c+(\alpha S/G)}\,. \qquad (3.18)$$

Чем больше расход газа G и соответственно меньше время пребывания частицы газа в реакторе, тем меньше вклад тепловых потерь в эффективную теплоемкость и тем ближе она к истинной. Однако при данном значении G эффективная теплоемкость постоянна, и можно пользоваться выводами, полученными в предыдущем разделе без учета теплопотерь. В частности, так же, как и ранее, при данном времени пребывания уравнение (3. 17) имеет либо одно стационарное решение, либо три, из которых одно является неустойчи-

вым, а два других соответствуют высокотемпературному режиму (горению) и медленной стационарной реакции.

Новые эффекты возникают при переходе от одного значения расхода газа G к другому: изменение эффективной теплоемкости приводит к изменению максимальной температуры T'_b (см. (3. 18)), достигаемой при полном выгорании, т. е. эквивалентно непрерывному изменению теплового эффекта.

Как и ранее, уравнение (3. 17) удобно решать графически, отыскивая точки пересечения кривой тепловыделения и прямой теплоотвода; при фиксированном G картина полностью аналогична той, что изображена на рис. 1.21. При переходе к другому значению G смещается не только прямая теплоотвода, но и кривая тепловыделения: чем больше G, тем больше T'_b и максимальное значение функции тепловыделения. Эти рассуждения помогают построить

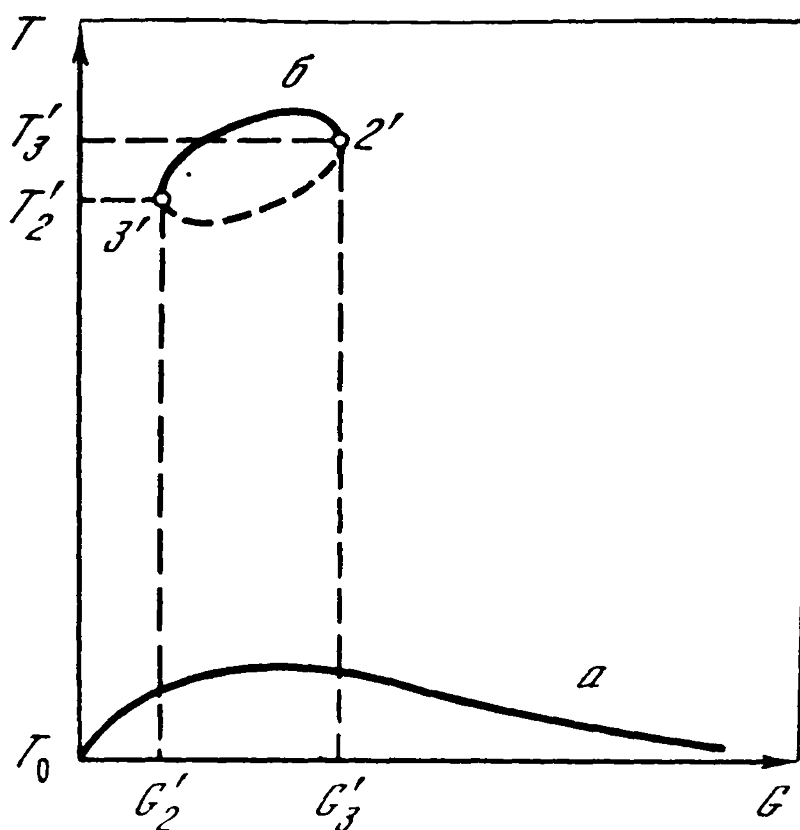


Рис. 1.24

Зависимость температуры в реакторе от массового расхода газа при наличии теплопотерь в окружающую среду

Кривая *а* отвечает низкотемпературному режиму протекания реакции, *б* — высокотемпературному (пунктиром показана неустойчивая часть кривой)

зависимость T (G) при наличии теплоотвода; рис. 1.24 соответствует случаю когда теплоотвод настолько велик, что низкотемпературный режим имеет место при всех G (кривая *а*), а интервал значений $G'_2 \leqslant G \leqslant G'_3$, при которых существует высокотемпературный режим (кривая *б*), значительно у́же, чем в адиабатических условиях.

Поясним физический смысл областей существования указанных режимов. Сильнее всего теплоотвод через стенки влияет на процесс при малых расходах газа G, т. е. при больших временах пребывания. Чем больше теплоотвод, тем при меньших G существует низкотемпературный режим, т. е. нижняя ветвь зависимости T (G) при увеличении теплоотдачи смещается в сторону меньших G. Покажем, что если начальная температура низка и соответственно мала скорость тепловыделения, то при наличии даже малого теплоотвода низкотемпературный режим становится возможным при любом G от нуля до бесконечности. Для этого достаточно убедиться в том, что при соответствующих условиях на нижней ветви зависимости T (G) отсутствует точка, в которой производная dG/dT обращается в нуль.

Найдем значения температуры в предельных точках $dG/dT=0$, которые отвечают переходу от одного режима реакции к другому. Дифференцируя (3. 16) по T, полагая $dG/dT=0$ и решая получившееся уравнение совместно с (3. 17) с учетом $RT \ll E$, найдем, что значения температуры в предельных точках даются соотношениями (3. 9), в которых T_b нужно заменить на T'_b:

$$T'_1 = T_0 + \frac{RT_0^2}{E}, \qquad T'_i = T'_{bi} - \frac{R(T'_{bi})^2}{E} \quad (i = 2,\ 3) \tag{3.19}$$

$(T'_{bi} = T'_b(G'_i))$.

Здесь T'_1 — температура в точке воспламенения (типа точки *1* на рис. 1.22), T'_2 и T'_3 — в точках погасания *2'* (G'_2, T'_2) и *3'* (G'_3, T'_3). Везде в этом разделе предполагается первый порядок химической реакции, а коэффициент теплоотдачи α считается постоянным, независимым от скорости струи. Последнее предположение вместе с учетом полного перемешивания вещества по всему реактору отвечает представлению о том, что тепловое сопротивление сосредоточено на стенках реактора.

Подставляя T'_1 в (3. 17), находим, что в точке воспламенения, если она существует, должно выполняться соотношение

$$cG+\alpha S=eVk_0a_0\frac{EQ}{RT_0^2}e^{-\frac{E}{RT_0}}, \qquad (3.20)$$

совпадающее с первым из равенств (3. 10) при $\alpha=0$.

Соотношение (3. 20) показывает, что при достаточно большой величине теплоотвода и малом T_0 уравнение (3. 20) не имеет решения даже при $G=0$. Это означает, что на нижней «низкотемпературной» ветви кривой $T(G)$ отсутствует точка с $dG/dT=0$, т. е. низкотемпературный режим существует при любых G. Именно такому случаю и отвечает рис. 1.24. Зависимость $T(G)$ промежуточного типа между теми, что представлены на рис. 1.22 и 1.24, характеризуются обрывом «низкотемпературной» ветви при малых G в точке с $dG/dT=0$ и более широким интервалом значений G, при которых существует высокотемпературный режим реакции, по сравнению с тем, что указан на рис. 1.24 (см. [61]).

Обратимся теперь к режиму горения и найдем границы его существования. При очень большой подаче газа реакция не успевает дойти до нужной глубины, следовательно, количество выделяющегося тепла недостаточно для нагрева новых порций газа. В результате температура и скорость реакции уменьшаются, т. е. горение прекращается по тем же причинам, что и в отсутствие теплоотвода. Влияние теплопотерь сказывается в том, что горение прекращается при меньших, чем в адиабатических условиях, значениях G. При небольших расходах газа потери из-за теплоотдачи в стенки становятся основными. Выделяющееся в реакции тепло, которого достаточно для поддержания высокой температуры только в адиабатических условиях, при наличии теплоотдачи не может достаточно разогреть газ — происходит срыв горения.

Границы существования режима горения можно найти, подставляя значения температур T'_b, T'_2 и T'_3 в уравнение (3. 17). При этом, поскольку в режиме горения эти температуры незначительно отличаются от максимальной адиабатической температуры T_b, вместо формул (3. 18), (3. 19) можно использовать приближенные выражения

$$T'_b\approx T_b-(T_b-T_0)\frac{\alpha S}{cG}, \qquad T'_i=T_b-\frac{RT_b^2}{E}-(T_b-T_0)\frac{\alpha S}{cG'_i}, \qquad (3.21)$$

а экспоненту преобразовать по Д. А. Франк-Каменецкому вблизи температуры T_b. В результате получим уравнение

$$\beta_0=ye^{-1-y\beta_0\beta_1}=f(y), \qquad (3.22)$$

где

$$y=t_п/t_r(T_b), \qquad \beta_0=E(T_b-T_0)/RT_b^2, \qquad \beta_1=t_r(T_b)/t_\alpha, \qquad (3.23)$$

$$(t_п=\rho V/G, \qquad t_r(T_b)=k_0^{-1}\exp(E/RT_b), \qquad t_\alpha=c\rho V/\alpha S).$$

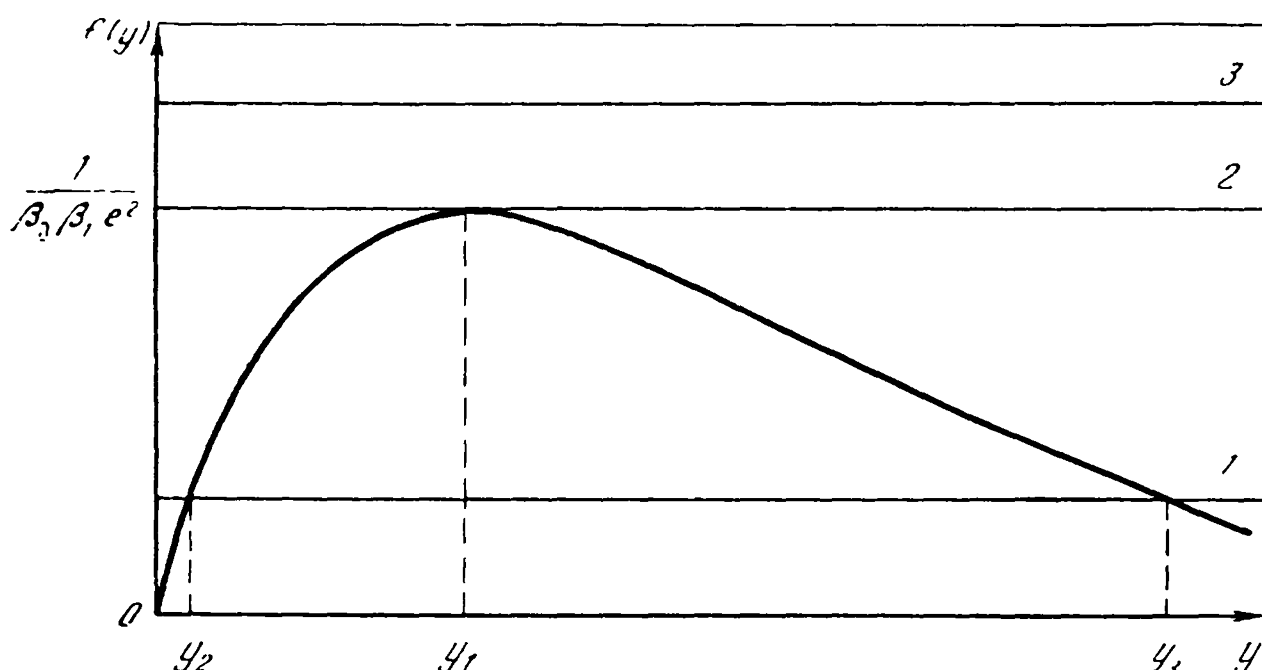


Рис. 1.25
К решению уравнения (3.22)

Введенные здесь величины имеют смысл характерного времени пребывания частицы реагирующего вещества в объеме реактора ($t_п$), характерного времени реакции при температуре T_b (t_r (T_b)) и времени теплоотвода в стенки (t_α).

Решение уравнения (3.22) определяет значения y, т. е. массового расхода газа G на пределах существования режима горения. Функция $f(y)$ меняется от 0 до значения $1/\beta_0\beta_1 e^2$ — в точке своего максимума при $y_1 = 1/\beta_0\beta_1$ (см. рис. 1.25). При $\beta_0 < f(y_1)$ (прямая *1*), т. е. при $\beta_1 < 1/e^2\beta_0^2$ — достаточно малой теплоотдаче, уравнение (3. 22) имеет два решения $y_2 < y_1$ и $y_3 > y_1$. Выясним смысл каждого из них.

Полагая $y_2\beta_0\beta_1 \ll 1$, получим из (3. 22)

$$y_2 \approx e\beta_0 (1 + e\beta_0^2\beta_1). \tag{3.24}$$

Переходя к размерным переменным, определим отсюда граничное значение расхода газа:

$$G_3' = \frac{1}{e} V k_0 \frac{RT_b^2}{E(T_b - T_0)} e^{-\frac{E}{RT_b}} \Big/ \left[1 + e\left(\frac{E(T_b - T_0)}{RT_b^2}\right)^2 \frac{t_r(T_b)}{t_\alpha}\right]. \tag{3.25}$$

При незначительном теплоотводе $t_\alpha \to \infty$ и формула (3. 25) переходит в выражение для G_2 в (3. 10). Таким образом, решение (3. 25) отвечает срыву режима горения при увеличении расхода газа и по своему физическому смыслу полностью аналогично пределу горения в адиабатических условиях. Учет теплопотерь приводит к уменьшению предельно возможного значения G_3'.

При получении G_3' мы пользовались неравенствами $y_2\beta_0\beta_1 \ll 1$ и $\beta_0^2\beta_1 \ll 1$, которые эквивалентны неравенствам (см. (3. 23))

$$t_r(T_b) \ll t_п \ll t_\alpha, \tag{3.26}$$

хорошо выполняющимся для рассматриваемого режима. При таком соотношении между характерными временами величина G_3' в (3. 25) мало чувствительна к величинам, характеризующим теплопотери, — это есть следствие малого влияния теплопотерь на режим горения при больших G. Величина G_3' определяется кинетикой химического превращения.

Второе решение y_3 не имеет аналога в адиабатическом случае и соответствует потуханию при малых G вследствие теплопотерь в стенки. Для исследования его свойств считаем, что $y_3 \gg y_1$ или $y_3\beta_0\beta_1 \gg 1$. Тогда из (3. 22) следует

$$y_3 \approx \frac{1}{\beta_0\beta_1} \ln \frac{1}{\beta_1\beta_0^2}, \tag{3.27}$$

что в размерных величинах дает

$$G_2' \approx t_r \frac{E(T_b - T_0)}{RT_b^2} \frac{\alpha S}{c} \Big/ \ln\left[\left(\frac{RT_b^2}{E(T_b - T_0)}\right)^2 \frac{t_\alpha}{t_r(T_b)}\right]. \tag{3. 28}$$

Отсюда следует, что величина G_2' зависит в основном от величин, характеризующих теплоотдачу, а скорость химической реакции влияет на нее очень слабо, логарифмически. При $\alpha \to 0$ расход газа на пределе $G_2' \to 0$, т. е. при переходе к адиабатическим условиям рассмотренный предел горения пропадает.

Неравенство $y_3\beta_0\beta_1 \gg 1$, которое использовалось при получении (3. 28), после подстановки в него y_3 из (3. 27), становится эквивалентным неравенству $\beta_1\beta_0^2 \ll 1$ или $t_r(T_b) \ll t_\alpha$, что и должно выполняться при горении в рассматриваемом режиме.

Если увеличить коэффициент теплоотдачи, то интервал значений $G_2' \leqslant G \leqslant G_3'$, при которых существует режим горения, сужается и, наконец, при определенном соотношении между параметрами системы высокотемпературный режим горения вообще не может осуществиться. Этому случаю на рис. 1.25 отвечает прямая *3*, не имеющая точек пересечения с кривой $f(y)$.

При $\beta_0 = f(y_1)$ (прямая *2*) имеется одно решение, ветвь *б* зависимости $T(G)$ на рис. 1.24 стягивается в точку, в которой $\beta_1 = 1/e^2\beta_0^2$ или (см. (3.23))

$$\frac{\alpha S}{V} = \frac{k_0 c^3 R^2 T_b^4}{e^2 E^2 Q^2 a_0^2} e^{-\frac{E}{RT_b}}. \tag{3. 29}$$

Это выражение определяет критическое значение степени охлаждения реактора; при более сильном охлаждении стационарное горение невозможно ни при каком расходе.

Оценим, в каких пределах меняется теплонапряженность режима горения в реакторе. Из формулы (3. 17)

$$\Phi = QW_1(T) \approx \frac{1}{V}(cG + \alpha S)(T_b - T_0). \tag{3. 30}$$

Подставляя сюда значения G_2' и G_3', найдем, что теплонапряженность меняется в интервале, верхняя граница которого определяется химической кинетикой, а нижняя — теплоотдачей:

$$t_r \frac{\alpha S}{V} \frac{EQ^2 a_0^2}{c^2 RT_b^2 \ln N} \leqslant \Phi \leqslant \frac{cRT_b^2}{eE} k_0 e^{-\frac{E}{RT_b}}. \tag{3. 31}$$

Здесь под знаком логарифма стоит та же величина, что и в (3. 28).

В заключение этого раздела заметим, что химический реактор используется не только как инструмент для исследований кинетических закономерностей химических реакций, но и в процессах химической технологии (см. по этому вопросу [50, 53, 62—65]).

При технологическом использовании гомогенного химического реактора особое значение приобретают исследования нестационарных режимов в реакторе и критических условий их возникновения.

В своей простейшей постановке задача о нестационарных режимах гомогенного химического реактора сводится к анализу системы уравнений баланса (3. 5) и (3. 15), дополненных соответствующими временными производными [50]. Эту систему уравнений удобно анализировать на фазовой плоскости (a, T) с помощью методов, развитых в качественной теории автономных систем дифференциальных уравнений второго порядка.

На фазовой плоскости стационарным состояниям отвечают особые точки системы уравнений, причем стационарные состояния могут быть устойчивыми и неустойчивыми (в рассмотренном нами примере точка G отвечала неустойчивому состоянию). При выполнении определенных условий наблюдаются периодические решения, которые соответствуют колебательному протеканию процесса. На фазовой плоскости эти решения соответствуют предельным циклам, т. е. замкнутым траекториям, охватывающим одну или несколько особых точек.

Существование автоколебательных процессов обусловлено наличием в системе положительной или отрицательной обратной связи. Положительная обратная связь появляется в результате увеличения скорости реакции за счет саморазогрева, отрицательная — из-за ее уменьшения в результате выгорания реагирующего вещества. Более подробно с этими вопросами можно ознакомиться, обратившись к монографиям [50, 53, 54].

Особое значение для химико-технологических процессов в проточных аппаратах имеет принудительная стабилизация режимов, неустойчивых в классическом смысле, и управление режимом колебаний с помощью внешних воздействий, для чего используется обратная связь между внешними параметрами (расход газа, начальная температура смеси и т. п.) и параметрами вытекающего потока, например его температурой [53, 64, 65]. Такое регулирование позволяет проводить химический процесс в более интенсивном режиме и оптимизировать выход нужных веществ. В работе [66] предлагается использовать для стабилизации неустойчивых режимов и регулирования реактора электрический разряд.

§ 4. Ламинарные пламена

Волны химической реакции. Почему они распространяются по горючей смеси

Любая хорошо перемешанная смесь горючего и окислителя с химической точки зрения содержит все необходимое для горения. Однако при обычных условиях (атмосферном давлении и комнатной температуре) скорость химической реакции в большинстве горючих смесей ничтожна, требуется ждать столетия, чтобы заметить в них какие-либо химические превращения. При рассмотрении явлений цепного и теплового воспламенения мы видели, что горючая смесь воспламеняется только при определенных условиях — ее нужно либо подогреть стенками сосуда, либо ввести затравку из активных центров.

Представим себе, что эти условия осуществляются не во всем реакционном сосуде, а где-то в одном месте — например, накаленной проволочкой или искрой создан локальный разогрев горючей смеси или путем фотоинициирования получено достаточное количество активных центров. После локального инициирования пойдет волна реакции, которая постепенно охватит всю реакционноспособную смесь.

Известны два различных режима распространения волны реакции в пространстве — со сверхзвуковой и дозвуковой скоростями. Первый — детонационный — обусловлен быстрым сжатием вещества в ударной волне, которая обеспечивает необходимый нагрев вещества для того, чтобы реакция пошла со значительной скоростью; в свою очередь, выделение тепла в химической реакции поддерживает постоянную интенсивность ударной волны и тем самым обеспечивает ее распространение на большие расстояния. Второй режим распространения волны химической реакции происходит со скоростями, значительно меньшими звуковых, и связан с молекулярными процессами тепло-

проводности и диффузии — это режим распространения пламени. При тепловом механизме распространения пламени тепло, выделившееся при химической реакции, теплопроводностью передается в соседние участки нереагировавшего газа, нагревает их и инициирует активную химическую реакцию. При цепном механизме распространение очага реакции происходит путем диффузии активных центров. Возможно также и наиболее вероятно в реальных случаях горения совместное действие диффузии и теплопроводности.

Опытные данные и теоретическое рассмотрение свидетельствуют о том, что при распространении пламени реакция идет в каждый момент времени в сравнительно (по сравнению с размерами камер сгорания) тонком слое — зоне реакции. В непосредственной близости от зоны реакции, также в тонком слое, происходит разогрев несгоревшей смеси. Поэтому в первом приближении распространение пламени можно представить себе так: имеются две области — несгоревшего газа и продуктов реакции, разделенные поверхностью горения, толщиной которой можно пренебрегать и рассматривать ее как геометрическую поверхность, движущуюся относительно газа с известной скоростью — нормальной скоростью распространения пламени.

Нормальная скорость пламени определяет объем горючей смеси, который сгорает в единицу времени на единице поверхности пламени; она имеет размерность линейной скорости (см/сек). При искривленном фронте пламени нормальная (или фундаментальная) скорость горения характеризует скорость перемещения фронта пламени относительно исходной смеси в направлении нормали к поверхности фронта.

Величина нормальной скорости распространения пламени определяется кинетикой химической реакции и молекулярными процессами переноса тепла и вещества внутри фронта пламени, где существуют большие градиенты температуры, концентраций принимающих участие в реакции горения веществ, скорости, плотности.

Практически расчет нормальной скорости пламени часто осложняется тем, что плохо известна или совсем неизвестна кинетика химического превращения; поэтому при решении газодинамических задач с горением величину нормальной скорости пламени берут не из теоретического расчета, а по экспериментальным данным. Измерение нормальной скорости пламени в опыте не представляет особой сложности, создано несколько методик для таких измерений в широком диапазоне изменения давления, состава, температуры.

При анализе явлений, происходящих у поверхности пламени, часто удобно выбирать локальную систему координат, связанную с фронтом пламени (в ней поверхность пламени покоится); в этой системе координат исходная горючая смесь со скоростью u_n натекает на неподвижный фронт пламени, а продукты горения оттекают от поверхности пламени со скоростью u_b, большей u_n, так как при горении происходит нагрев и расширение газа. Очевидно, что скорость натекания u_n, при которой фронт пламени покоится, равна той скорости, с которой пламя движется относительно неподвижного газа. Величина u_b есть скорость перемещения пламени в пространстве в ситуации, когда покоятся продукты горения. Соотношение между величинами u_n и u_b плоского фронта пламени можно найти так: полная масса вещества, поступающая в пламя на единицу поверхности фронта, должна быть равна массе продуктов горения, отводимых с этой поверхности, т. е.

$$\rho_0 u_n = \rho_b u_b, \qquad (4.1)$$

где ρ_0 и ρ_b — плотности исходной смеси и продуктов сгорания.

Отсюда

$$\frac{u_b}{u_n} = \frac{\rho_0}{\rho_b} = \frac{\mu_0}{\mu_b} \frac{T_b}{T_0}, \tag{4.2}$$

где T_0 и T_b, μ_0 и μ_b — температура и средний молекулярный вес исходной смеси и продуктов сгорания (давление при распространении пламени практически постоянно по объему газа; как будет видно, его изменение пропорционально квадрату числа Маха). Так как для обычных реакций горения $\mu_0 \approx \mu_b$, а температура при горении меняется в 5—10 раз, то $u_b/u_n \approx 5 \div 10$.

В силу закона сохранения потока массы через фронт пламени (4. 1) удобно использовать также понятие массовой скорости горения $\rho_0 u_n$, которая представляет собой произведение плотности газа на скорость. Эта величина имеет размерность г/см^2·сек и представляет собой массу вещества, сгорающего за одну секунду на 1 см^2 пламени. Точно так же и скорость тепловыделения при горении целесообразно относить к единице поверхности пламени; соответствующая величина имеет размерность кал/см^2·сек.

В этом параграфе излагаются физические основы теории теплового распространения пламени, являющейся фундаментом современных представлений о закономерностях распространения волн химического превращения.

Химическое превращение в пламени

Рассмотрим, как совершается в пламени переход от исходного состояния холодной горючей смеси к конечному — горячим продуктам сгорания, каковы ширина переходной зоны и время пребывания в ней реагирующего вещества.

Уже из общих соображений можно предвидеть, что химическая реакция внутри фронта пламени будет протекать неравномерно — из-за резкой зависимости скорости реакции от температуры она будет, главным образом, сосредоточена в части фронта пламени, прилегающей к горячим продуктам сгорания. Там, где температура пониже, реакция протекает со значительно меньшей скоростью и поэтому ее вообще можно не учитывать, а рассматривать только молекулярный перенос тепла и вещества. Эти процессы в пламени доминируют в силу большого перепада температуры и концентраций реагирующих веществ, они и определяют в основном структуру пламени.

Сначала определим порядок величины этой зоны, которую называют зоной прогрева.

Еще Герцем была решена задача о тепловой волне перед нагретой поверхностью, движущейся с постоянной скоростью. Это решение, которое было впервые применено к пламени В. А. Михельсоном [67], рассматривавшим зону реакции как поверхность $x=0$ с фиксированной температурой T_b, —

$$T = T_0 + (T_b - T_0)\, e^{u_n x/\varkappa}, \tag{4.3}$$

где T_0 — температура невозмущенного вещества, u_n — скорость пламени (скорость движения его поверхности относительно свежего газа), $\varkappa = \lambda/\rho c$ — коэффициент температуропроводности — отношение теплопроводности к плотности и теплоемкости при постоянном давлении. Тепловая волна рассматривается здесь в системе координат, связанной с фронтом пламени, свежая горючая смесь набегает на пламя со стороны отрицательных x со скоростью u_n (см. рис. 1.26). Для простоты в (4. 3) и в (4. 4) все материальные константы ρ, λ, $\varkappa$ считаются постоянными, не зависящими от температуры. При горении это предположение нарушается сильно, например $\varkappa$ меняется в 10—30 раз. Ниже в этом параграфе указанное предположение не используется.

6 Заказ № 1456

Распределение (4. 3) есть решение уравнения теплопроводности

$$\rho u c \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} \qquad (\lambda,\ c = \text{const}), \tag{4.4}$$

удовлетворяющее граничным условиям $T(-\infty) = T_0$, $T(0) = T_b$. Решение (4. 3) применимо лишь к области $x < 0$, в которой тепловыделение отсутствует, при $x > 0$ находятся продукты горения постоянной температуры T_b (см. рис. 1.26). Из (4. 3) видно, что в качестве масштаба ширины зоны подогрева можно принять то расстояние, на котором в e раз растет разогрев

$$l = \frac{\varkappa}{u_n} = \frac{\lambda}{\rho c u_n}. \tag{4.5}$$

Вычислим эту величину для медленно горящей смеси (6% метана с воздухом), для которой $u_n = 5$ см/сек, и быстро горящей гремучей смеси стехио-

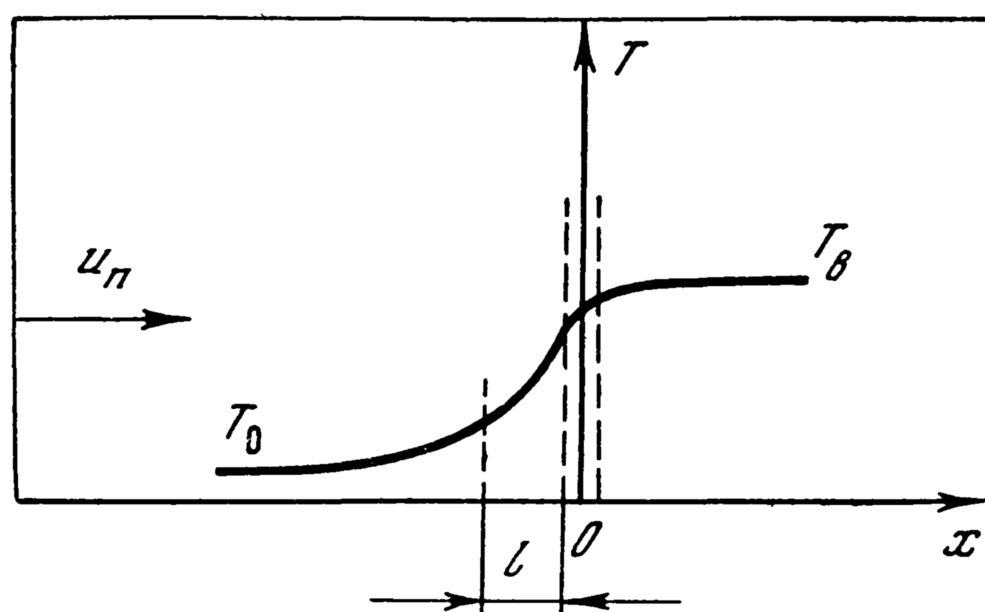


Рис. 1.26

Михельсоновское распределение температуры во фронте пламени

l — ширина зоны подогрева, пунктиром показана зона реакции, $x < 0$ — несгоревший газ, $x > 0$ — продукты горения

метрического состава с $u_n = 10^3$ см/сек. Подставляя $\varkappa \approx 0{,}3$ см²/сек, получим $l = 0{,}06$ см (CH_4), $l \approx 0{,}0003$ см ($2H_2 + O_2$).

В обоих случаях ширина зоны подогрева во много раз больше длины свободного пробега молекул газа, что естественно, так как скорость u_n намного меньше скорости звука; действительно, из кинетической теории

$$\varkappa \sim \Lambda c_s \tag{4.6}$$

(Λ — средняя длина свободного пробега, c_s — тепловая скорость молекул, которая имеет порядок скорости звука) и, следовательно,

$$l \sim \frac{\Lambda c_s}{u_n} \gg \Lambda. \tag{4.7}$$

Это неравенство служит обоснованием применимости дифференциальных уравнений молекулярного переноса (теплопроводности и диффузии), которые используются в теории распространения пламени.

Порядок величины времени пребывания вещества в пламени можно получить делением ширины зоны подогрева на скорость пламени: $t_п = 4 \cdot 10^{-3}$ сек (CH_4), $t_п = 10^{-7}$ сек ($2H_2 + O_2$).

Время химической реакции того же порядка, что и время пребывания реагирующей смеси в зоне подогрева. Это время во много раз превышает время свободного пробега молекул в газе: всякая реакция в пламени вследствие значительной теплоты активации или вследствие сложного механизма требует большого среднего числа столкновений молекул на одно эффективное, ведущее к превращению, столкновение.

Подчеркнем еще раз, что температура и состав смеси в пламени меняются не только в результате химической реакции. Они меняются также и в той зоне, где химической реакции нет — в зоне подогрева; температура меняется из-за теплопроводности газа, а состав — вследствие диффузии. Химическая реакция в пламени идет в смеси, которая уже подверглась нагреванию и состав которой уже изменился.

Возьмем для примера смесь окиси углерода с кислородом, вступающую в реакцию $2CO+O_2=2CO_2$. Отвлекаясь от сложного механизма этой реакции, изобразим качественно распределения температуры, концентраций окиси углерода, кислорода и углекислого газа во фронте пламени (рис. 1.27).

Исходная смесь подогревается за счет теплового потока из зоны реакции. Состав смеси в зоне подогрева изменяется по сравнению с исходной смесью из-за диффузии реагентов в зону реакции и ее разбавления продуктами горения (CO_2). В горючих смесях с резко отличающимися по молекулярным весам реагентами меняется также и относительное содержание окислителя и горю-

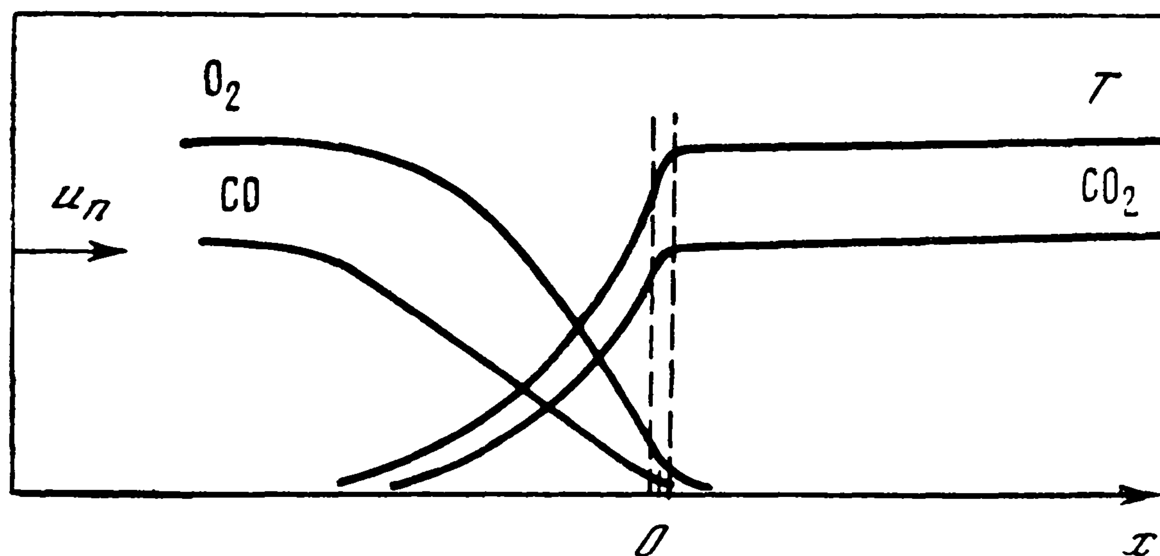


Рис. 1.27

Структура фронта пламени, в котором протекает реакция $2CO+O_2=$ $=2CO_2$

чего, так как более подвижные молекулы легкого реагента диффундируют с большей скоростью.

Концентрации CO и O_2 в зоне реакции намного меньше их исходных значений; повышение температуры тем не менее с избытком компенсирует соответствующее уменьшение скорости реакции, так что основное химическое превращение сосредоточено в узкой зоне вблизи максимальной температуры — температуры пламени. Диффузия непрерывно подает в зону реакции реагирующие вещества и перераспределяет их в самой зоне реакции. Полное завершение реакции в волне горения происходит, как правило, асимптотически; в продуктах горения, в области, где диффузионные потоки практически равны нулю, устанавливается термодинамическое равновесие, соответствующее начальному составу смеси и температуре горения.

Отличительной особенностью кинетики реакции в пламени является освобождение реакции от всех задерживающих стадий. В то время как при самовоспламенении стадии накопления в системе тепла и (или) активных центров задерживают развитие процесса, в пламени эти медленные процессы отсутствуют: в интервале температур, в котором нагревание смеси за счет тепловыделения в химической реакции шло бы медленно, тепловой поток из соседних слоев газа вызывает быстрый подъем температуры; аналогично из слоя в слой диффундируют активные центры.

Отметим, однако, что в понимании этого основного для теории горения факта есть определенная трудность. Пусть, например, некоторая горючая смесь дает температуру горения 2000 K, а заметная реакция идет в интервале 1700—2000 K. Путем повышения начальной температуры увеличим температуру горения до 3000 K; при этом будем утверждать, что реакция теперь

идет в интервале температур, скажем, 2300—3000 К, а при температуре ниже 2300 К ею можно пренебрегать. Возникает вопрос, на каком основании в смеси с температурой горения 3000 К мы пренебрегаем химической реакцией при 1700—2000 К, которую раньше (для смеси с температурой горения 2000 К) мы считали быстрой?

Ответ на этот вопрос заключается в следующем. Более высокая температура горения, не уменьшая скорости реакции при 1700—2000 К, обеспечивает гораздо более высокую скорость реакции вблизи температуры горения. Благодаря этому значительно увеличивается скорость распространения пламени и время, в течение которого температура изменяется от 1700 до 2000 К, резко сокращается. В медленно горящей смеси (с температурой горения 2000 К) времени этого достаточно для того, чтобы прореагировала вся горючая смесь; в быстрогорящей смеси время пребывания смеси в интервале температур 1700—2000 К сокращается настолько, что при таких температурах реагирует лишь малая часть смеси; скорость пламени соответствует реакции, протекающей с большей скоростью при температурах 2300—3000 К.

Отмеченное существенное обстоятельство не учитывалось в первых теориях теплового распространения пламени (обзор их см. в [18, 50, 68, 69]), в которых вводилась фиксированная температура воспламенения T_i как некоторая физическая константа горючей смеси и считалось, что скорость химической реакции при $T > T_i$ принимает некоторое постоянное значение. Поэтому эти теории приводят к ошибочным утверждениям относительно влияния кинетики реакции на скорость распространения пламени.

Подобие распределений температуры и концентраций в пламени

Структура ламинарного пламени описывается системой уравнений теплопроводности и диффузии. Рассмотрим самый простой случай, когда фронт пламени плоский, а химическая реакция описывается одним стехиометрическим уравнением (1. 2), так что скорости превращения по каждому веществу связаны соотношением (1. 5). В системе координат, движущейся вместе с фронтом пламени, уравнения имеют вид

$$\frac{d}{dx} J_{\text{т}} = QW(a_i, T), \tag{4.8}$$

$$\frac{d}{dx} J_i = -\frac{\nu_i}{\nu_1} W(a_i, T) \tag{4.9}$$

(изменение теплового потока $J_{\text{т}}$ и потоков реагирующих веществ J_i происходит вследствие тепловыделения и изменения количеств реагирующих веществ в химической реакции). Здесь Q — теплота реакции, через a_i обозначены относительные весовые концентрации реагентов; скорость химической реакции рассчитана на моль вещества, которому присвоен индекс 1. Будем считать, что это вещество в исходной смеси находится в недостатке.

Потоки тепла и вещества складываются из конвективного и молекулярного переноса

$$J_{\text{т}} = -\lambda \frac{dT}{dx} + \rho u c T, \tag{4.10}$$

$$J_i = -\rho D_i \frac{da_i}{dx} + \rho u a_i, \tag{4.11}$$

где D_i — коэффициенты диффузии, c — теплоемкость при постоянном давлении.

С учетом уравнения неразрывности потока массы в пламени $\rho u = \rho_0 u_n = \rho_b u_b = \text{const}$, система уравнений (4. 8)—(4. 11) может быть переписана в виде

$$\rho u c \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \lambda \frac{dT}{dx} + QW(a_i, T), \tag{4.12}$$

$$\rho u \frac{da_i}{dx} = \frac{d}{dx} \rho D_i \frac{da_i}{dx} - \frac{\nu_i}{\nu_1} W(a_i, T). \tag{4.13}$$

Перейдем к рассмотрению смеси газов близкого молекулярного веса. В этом случае коэффициенты диффузии можно считать равными между собой. Кроме того, если потенциалы межмолекулярных сил между различными молекулами не сильно различаются, из кинетической теории газов (см., например, [1]) следует, что коэффициенты диффузии приближенно равны коэффициенту температуропроводности газовой смеси во всем интервале температур

$$D_i \approx \varkappa \qquad (\lambda \approx \rho c D_i). \tag{4.14}$$

В таких смесях несущественны также и перекрестные эффекты молекулярного тепломассопереноса (термодиффузия, диффузионная теплопроводность и другие), которые мы и не учитывали при записи потоков в (4. 10) и (4. 11).

Для иллюстрации проведем значения коэффициентов теплопроводности и произведения $\rho c D$ для кислорода и водорода при комнатной температуре: теплопроводность O_2 равна $5{,}9 \cdot 10^{-5}$, H_2 — $40{,}7 \cdot 10^{-5}$; произведение $\rho c D$ для диффузии O_2 в N_2 равно $5{,}8 \cdot 10^{-5}$, H_2 в O_2 — $23 \cdot 10^{-5}$, H_2 в N_2 — $21 \cdot 10^{-5}$, H_2 в H_2 — $38 \cdot 10^{-5}$ кал/см·сек·град.

При равных коэффициентах диффузии реагирующих веществ и при наличии одноступенчатой химической реакции, подчиняющейся стехиометрическому уравнению (1. 2), концентрации их связаны друг с другом простыми линейными соотношениями

$$\frac{a_{i0} - a_i}{\nu_i} = \frac{a_{j0} - a_j}{\nu_j}, \tag{4.15}$$

которые выполняются в любой точке пространства. Здесь индексом 0 отмечены концентрации химических компонент в исходной горючей смеси.

Действительно, если уравнение диффузии из системы (4. 13), включающее концентрацию a_i, умножить на $1/\nu_i$, а уравнение диффузии для a_j на $1/\nu_j$ и вычесть затем одно из другого, то получим линейное уравнение диффузии (без функции скорости химической реакции) для линейной комбинации концентраций $(a_i/\nu_i) - (a_j/\nu_j)$, решением которого, ограниченным на всем отрезке оси x, является $(a_i/\nu_i) - (a_j/\nu_j) = \text{const}$. Если константу определить из условий в исходной горючей смеси, то получим соотношение (4. 15).

Соотношения (4. 15) позволяют рассчитать распределения концентраций всех реагентов, если известно распределение концентрации одного из них, например a_1. Поэтому основную систему уравнений (4. 12), (4. 13) можно представить в виде двух уравнений (индекс 1 опускаем)

$$\rho u c \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \lambda \frac{dT}{dx} + QW(a, T), \tag{4.16}$$

$$\rho u \frac{da}{dx} = \frac{d}{dx} \rho D \frac{da}{dx} - W(a, T), \tag{4.17}$$

в которых скорость реакции с помощью связей (4. 15) представлена как функция только одного реагирующего вещества и температуры.

Отметим здесь, что линейная связь между любыми двумя концентрациями реагирующих веществ при равенстве их коэффициентов диффузии была получена с использованием допущения, что все химическое превращение протекает в одной химической реакции. Если же процесс происходит так, что имеется несколько зон химического превращения, разделенных друг от друга, — так часто бывает при распространении пламени с цепными реакциями горения, — то соотношения (4. 15) всюду не выполняются. Однако и при сложном кинетическом механизме горения, при одинаковых коэффициентах диффузии и коэффициенте температуропроводности можно получить одно линейное соотношение между всеми концентрациями и температурой, выражающее закон сохранения полной энергии системы по пространству. Подробнее об этом соотношении будет рассказано при рассмотрении пламен в системах с цепными реакциями.

Простейший вариант такого соотношения получается, если мы имеем лишь одно активное вещество, от концентрации которого зависит скорость химической реакции, как в случае системы (4. 16), (4. 17).

Умножая уравнение диффузии (4. 17) на постоянную величину Q и складывая его с уравнением теплопроводности, получим с учетом равенства $\varkappa=D$ уравнение для полной энтальпии газа H

$$\rho u \frac{dH}{dx}=\frac{d}{dx}\frac{\lambda}{c}\frac{dH}{dx}, \qquad H=Qa+\int_0^T c\,dT, \tag{4.18}$$

в которое не входит скорость химической реакции. Полная энтальпия системы представляет собой сумму тепловой и химической энергии при постоянном давлении на единицу массы газа (кинетическая энергия газов мала по сравнению с теплосодержанием, и она не учитывается). Единственным ограниченным при всех x решением уравнения (4. 18) является

$$H=\text{const}, \tag{4.19}$$

где константу можно определить из условий в исходной горючей смеси:

$$\text{const}=H_0=Qa_0+\int_0^{T_0} c\,dT. \tag{4.20}$$

Таким образом, хотя тепловая энергия и химическая энергия по отдельности меняются по пространству, их сумма остается постоянной. Увеличение тепловой составляющей энергии при прогреве смеси компенсируется уменьшением химической энергии, которое вызвано диффузией из этой зоны реагирующих веществ — носителей химической энергии.

Утверждение о постоянстве суммы химической и тепловой энергии внутри пламени было высказано в качестве гипотезы в 1934 г. Льисом и Эльбе [70] в случае цепной реакции, инициируемой диффузией активных центров. Пусть скорость пламени определяется очень легкими активными центрами, концентрация которых очень мала; тогда ни диффузия, ни теплопроводность не успевают заметно изменить концентрационные и температурное поля. В этом случае реакция протекает, как в сосуде с подвижным поршнем (давление постоянно), и сохранение энтальпии очевидно. По-видимому, именно такую ситуацию имели в виду Льюис и Эльбе в работе [70] (см. также примечание Д. А. Франк-Каменецкого к русскому переводу монографии Льюиса и Эльбе [22]). Однако, как показано выше, постоянство полной энтальпии в стационарном потоке зависит не от механизма реакции, а от соотношения между коэффициентами диффузии и теплопроводности смеси.

Напомним, что полные энтальпии исходной смеси и продуктов равны между собой при любых соотношениях между $\varkappa$ и D — это закон сохранения энергии. Но, если выполнено еще условие $\varkappa=D$, а скорости превращения реагирующих веществ связаны стехиометрическими соотношениями (простая реакция), то полная энтальпия постоянна и внутри пламени. При постоянной теплоемкости постоянство полной энтальпии внутри пламени может быть записано в виде

$$Qa+cT=Qa_0+cT_0=cT_b, \tag{4.21}$$

т. е. распределения температуры и концентрации оказываются подобными

$$\frac{a_0-a}{a_0}=\frac{T-T_0}{T_b-T_0}. \tag{4.22}$$

Точно так же подобны между собой распределения температуры и распределения концентраций остальных реагирующих веществ (a_1 линейно связано с a_i — см. (4. 15)), а также концентраций продуктов сгорания, если, конечно, их коэффициенты диффузии тоже равны $\varkappa$. Подобие имеет место и в тех случаях, когда скорость простой реакции зависит от концентраций конечных продуктов реакции (обратимая реакция или автокатализ конечным продуктом). Если реакция является сложной, то концентрации промежуточных продуктов не связаны стехиометрическими соотношениями, и подобия полей нет. Но и в этом случае при равенстве всех коэффициентов переноса ($D_i=\varkappa$) полная энтальпия системы также остается постоянной — $H=\text{const}$, однако отсюда нельзя получить однозначную зависимость $a_i=f\,(T)$ для каждого из веществ, участвующих в реакции.

Самым простым случаем, когда распространение пламени описывается системой уравнений (4. 16), (4. 17) и справедливы все выводы, полученные из нее, является случай, когда скорость реакции зависит от концентрации только одного реагирующего вещества. Такая ситуация часто возникает при распространении пламени в горючих смесях, состав которых резко отличается от стехиометрического. Скорость реакции в таких смесях лимитируется концентрацией одного вещества, находящегося в недостатке, и тогда при равенстве коэффициента диффузии этого вещества коэффициенту температуропроводности имеется подобие полей его концентрации и температуры. Этот недостающий компонент можно назвать носителем химической энергии, от его концентрации зависит достигаемая в процессе горения конечная температура смеси.

Из закона сохранения энергии

$$H_0=Qa_0+\int_0^{T_0} c\,dT=\int_0^{T_b} c\,dT \tag{4.23}$$

следует, что конечная температура продуктов горения определяется только начальным теплосодержанием горючей смеси (тепловым эффектом, начальной концентрацией недостающего реагента и начальной температурой) и средней теплоемкостью смеси при постоянном давлении. При постоянной теплоемкости

$$T_b=T_0+\frac{Qa_0}{c}. \tag{4.24}$$

(Еще раз подчеркнем, что соотношения (4. 23) и (4. 24) выполняются для любых $\varkappa$ и D.)

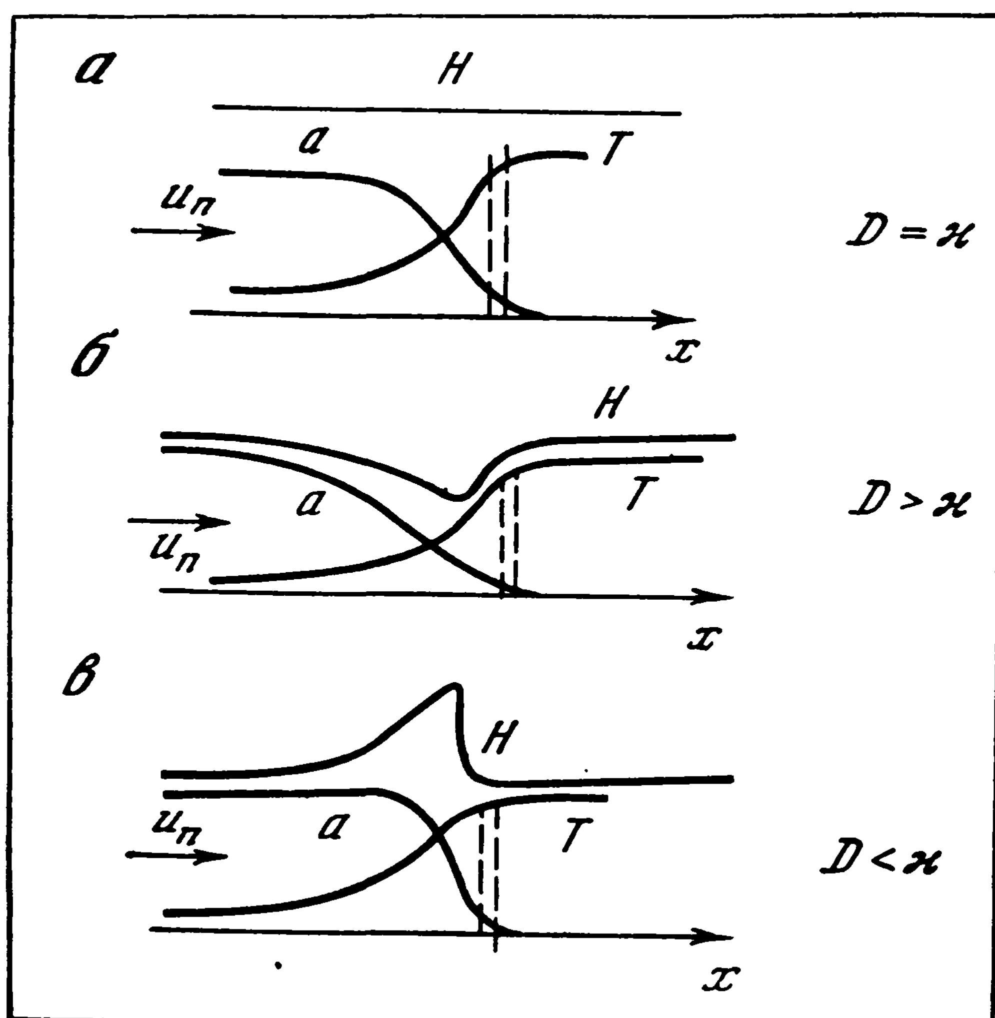


Рис. 1.28

Распределение концентрации реагирующего вещества, температуры и полной энтальпии во фронте пламени при различных соотношениях между коэффициентами диффузии и температуропроводности
$D=\varkappa$ (*а*), $D>\varkappa$ (*б*) и $D<\varkappa$ (*в*)

При $D\neq\varkappa$ внутри пламени сумма химической и тепловой энергии не сохраняется, но из общих соображений можно предсказать, в какую сторону произойдут отклонения. Так, в бедной смеси водорода с воздухом коэффициент диффузии водорода — носителя химической энергии — на порядок превышает коэффициент температуропроводности смеси; поэтому диффузия уводит интенсивнее водород из слоя газа в зоне подогрева по сравнению с нагреванием газа молекулярной теплопроводностью. В результате в случае водородо-воздушной смеси (т. е. при $D>\varkappa$) полная энтальпия в зоне подогрева имеет минимум.

Напротив, в бедной смеси высокомолекулярного углеводорода, например бензола с воздухом, температуропроводность больше коэффициента диффузии паров бензола ($\varkappa>D$), и нагревание смеси в зоне подогрева происходит интенсивнее, чем отвод бензола диффузией в зону реакции; поэтому полная энтальпия имеет максимум в зоне подогрева. Для иллюстрации на рис. 1.28, *а*, *б*, *в* показаны распределения концентрации реагирующего вещества, температуры и полной энтальпии в пламени при различных соотношениях между коэффициентами диффузии и температуропроводности.

В дальнейшем мы еще не раз будем встречаться с ситуацией, при которой имеет место подобие, или в более общем случае—связь полей концентраций и температуры. При выполнении определенных условий эта ситуация возникает и при нестационарном горении, и при горении в сложных гидродинамических полях, и для неплоских фронтов пламени.

Подобие может сохраняться также, если скорость химической реакции явно зависит от координаты и времени. Приведем пример. Пусть в какую-то область $x_1<x<x_2$ пространства, занятого горючей смесью, на некоторое время t, $t_1<t<t_2$, вводится катализатор, вызывающий быструю реакцию при начальной температуре, которая приводит к разогреву и последующему воспламенению и распространению пламени.

Сложнее случай, когда в горючую смесь в определенное время и место извне вносится энергия (с помощью электрической искры или сфокусированного лазерного излучения). Тогда уравнение для полной энтальпии становится нестационарным и в его правой части появляется новая функция

Φ (x, t), зависящая от координаты и времени, которая описывает действие внешнего источника энергии. Зная решение этого уравнения H (x, t), можно выразить концентрацию a как функцию температуры, координаты и времени, $a=a$ (T, x, t) и, следовательно, получить $W(a, T)=W[a, (T, x, t), T]=W(T, x, t)$. Теперь задача снова сводится к решению одного уравнения теплопроводности вместо двух, но функция скорости реакции W явно зависит от T, x и t (а не только от температуры, как в задаче без внешнего источника). Тем не менее решение задачи о воспламенении внешним источником при $\varkappa=D$ существенно облегчается.

Формула для нормальной скорости распространения пламени

Полученная в предыдущем разделе в случае равенства коэффициентов диффузии и теплопроводности линейная связь между концентрацией и температурой позволяет перейти от системы двух дифференциальных уравнений баланса горючего вещества и энергии к одному. Для этого достаточно выразить в соотношении для скорости химической реакции концентрацию через температуру и представить скорость реакции W (a, T) в виде функции только температуры $W[a(T), T]=W(T)$. Поэтому можно рассматривать одно уравнение энергии

$$\rho u c \frac{dT}{dx}=\frac{d}{dx}\lambda\frac{dT}{dx}+W(T), \tag{4.25}$$

Очень важно, что в это уравнение второго порядка в качестве параметра входит массовая скорость горения ρu, которая также подлежит определению в результате решения задачи.

Подробному математическому исследованию задачи о тепловом распространении пламени и определении нормальной скорости пламени как собственного значения задачи в книге отведена специальная глава. В этом разделе мы только обсудим основные физические представления о структуре пламени, которые позволяют получить приближенную формулу для скорости пламени.

В пламени протекает быстрая химическая реакция в узком интервале температуры, примыкающем к температуре горения. Тепло, выделяющееся в химической реакции, расходуется в основном на подогрев нереагирующей смеси от начальной температуры до температуры зоны реакции (см. рис. 1.26).

В узкой зоне химической реакции производная температуры изменяется от конечного значения со стороны реагирующей смеси — из зоны химической реакции тепло теплопроводностью передается в зону прогрева — до нуля со стороны продуктов сгорания, где достигается тепловое и химическое равновесие. Быстрое изменение производной температуры на коротком пространственном промежутке означает большую величину вклада теплопроводности. Благодаря этому в зоне реакции в уравнении теплопроводности можно пренебречь вкладом изменения конвективного потока тепла (в зоне реакции перепад температур мал) по сравнению с вкладом теплопроводности. Таким образом, в зоне реакции можно рассматривать «укороченное» уравнение

$$\frac{d}{dx}\lambda\frac{dT}{dx}+QW(T)=0. \tag{4.26}$$

Уравнение (4. 26) легко интегрируется. Переходя к независимой переменной T и произведя замену $\lambda dT/dx=z$, имеем

$$\frac{d}{dx}\bar{\lambda}\frac{dT}{dx}=\frac{z}{\lambda}\frac{dz}{dT} \tag{4.27}$$

и, следовательно, порядок уравнения (4. 26) понижается; оно приобретает вид

$$z\frac{dz}{dT}+\lambda QW(T)=0. \tag{4.28}$$

В продуктах реакции $a=0$, температура постоянна и равна температуре горения T_b, поэтому можно поставить граничное условие

$$T=T_b, \qquad \lambda\frac{dT}{dx}=z=0. \tag{4.29}$$

Интегрируя (4. 28) от текущей температуры T до T_b (теплопроводность можно считать постоянной по зоне реакции $\lambda=\lambda_b=\mathrm{const}$), получим тепловой поток, идущий из зоны реакции в зону подогрева

$$\lambda_b\frac{dT}{dx}\bigg|_{T_b}=\sqrt{2\lambda_b Q\int\limits_T^{T_b} W\,dT}. \tag{4.30}$$

Интегрирование в (4. 30) можно распространить до начальной температуры: при низких температурах скорость химической реакции пренебрежимо мала, поэтому интеграл в (4. 30) по области низких температур можно считать равным нулю. Вклад в интеграл будет давать функция тепловыделения только при высоких температурах — по порядку величины фактическая область интегрирования равна характеристическому интервалу температуры (в случае аррениусовской функции тепловыделения). Напомним, что функция $W(T)$ включает в себя зависимость от концентрации $a(T)$ и поэтому $W(T_b)=0$.

Количество тепла, выделяемое в химической реакции в единицу времени и отводящееся теплопроводностью, равно тому запасу химической энергии, который несет в себе поток горючей смеси (в нашей системе координат пламя покоится, а горючая смесь движется со скоростью, равной нормальной скорости распространения пламени). Поэтому можно написать

$$\sqrt{2\lambda_b Q\int\limits_{T_0}^{T_b} W(T)\,dT}=\rho_0 u_n Q a_0. \tag{4.31}$$

Из этого равенства следует формула для нормальной скорости распространения ламинарного пламени

$$u_n=\frac{1}{\rho_0 a_0}\sqrt{\frac{2\lambda_b}{Q}\int\limits_{T_0}^{T_b} W(T)\,dT}. \tag{4.32}$$

Формула (4. 32) показывает, что скорость пламени зависит от интеграла функции тепловыделения и, таким образом, связана с порядком химической реакции, ее энергией активации и другими кинетическими и физико-химическими характеристиками горючей смеси. При ее выводе не делалось каких-либо ограничивающих предположений относительно функции тепловыделения, за исключением только того, что она считалась резко зависящей от температуры. Для аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры это предположение означает большую величину энергии активации. Заметим, что при выводе формулы (4. 32) мы не построили полной картины распределения $T(x)$ и $a(x)$ во всех зонах, это будет сделано в четвертой главе.

Исторически теория горения развивалась по пути исследования более простых моделей с привлечением дополнительных, зачастую необоснованных допущений относительно вида функции тепловыделения. Эти допущения вводились для того, чтобы облегчить решение основного уравнения теплопроводности (4. 26). Так, например, принималось, что функция W по достижении некоторой температуры — температуры воспламенения — изменяется скачкообразно от нуля до некоторого постоянного значения; этой функции приписывали также определенную зависимость от времени горения или пространственной координаты в пламени и т. п. Как правило, в результате такого рода предположений уравнение теплопроводности становилось линейным и допускало простое решение. Обзор существовавших приближенных теорий и анализ их недостатков можно найти в монографиях [18, 50, 68, 69].

Впервые основные требования, которым должна удовлетворять теория распространения пламени, — анализ процессов диффузии и теплопроводности, учет непрерывной зависимости скорости химической реакции от температуры и концентрации, отказ от представления о температуре воспламенения как некоторой константы горючей смеси и др., были сформулированы в 1934 г. американскими учеными Льюисом и Эльбе в работе [70], посвященной пламени разложения озона. Эта программа исследований была осуществлена позднее: в работах Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого 1938 г. [71, 72] (см. также [68, 69, 73]) была предложена теория теплового распространения пламени и дан метод расчета скорости пламени, который мы изложили выше. Она заменила более частные соотношения, предлагавшиеся в работах Малляра (E. Mallard) и Ле-Шателье [74], Таффанеля [41], Жуге [75], Нуссельта (W. Nusselt) [76], Даниэля [77] и других исследователей. Отметим также, что связь между a и T (4. 19) — (4. 22) Льюис и Эльбе считали следствием определенного цепного механизма реакции. Только в [71, 72] было показано, что эта связь следует из равенства $\varkappa$ и D — см. выше.

Следует отметить, что из перечисленных работ, предшествующих работам [71, 72], наиболее близкими к современным теоретическим взглядам были работы Таффанеля, который в отличие от других авторов рассматривал аррениусовскую зависимость скорости реакции от температуры; однако в его теории остался невыясненным вопрос о концентрации реагирующих веществ в зоне реакции и не учитывалась диффузия реагирующих веществ, не построено и распределение температуры в зоне реакции. Тем не менее, интегрируя скорость реакции по экспоненциальному распределению температуры, Таффанель получил правильный характер зависимости u_n от T_b. Интересно, что на одном из графиков, приведенных в замечательной работе [41], в координатах $\ln W \div 1/T$ представлена скорость реакции метана с кислородом в различных температурных интервалах: полученная прямым измерением кинетики при низких температурах, определенная по скорости распространения пламени при высоких температурах и, наконец, определенная по условию воспламенения и периоду индукции (предвосхищая теорию теплового взрыва!) при промежуточных температурах.

Дальнейшее развитие теории пламени пошло по пути развития работ [71, 72] применительно к конкретным химическим реакциям горения (см., например, [78—80]), а также по пути ее математического обоснования, выяснения точности сделанных приближений. Были развиты также численные и асимптотические методы исследования задач теории распространения пламени. Основное положение теории об определяющей роли химической реакции в узкой зоне с температурой, близкой к температуре горения,

было эффективно использовано и в теории пламен с цепным механизмом реагирования [81].

Вернемся к обсуждению формулы для скорости пламени (4. 32). Поскольку функция W резко зависит от температуры, как правило, по закону Аррениуса, величину интеграла в (4. 32) можно по порядку величины оценить как произведение максимального значения W, которое мы обозначим W_{max}, на эффективную ширину температурного интервала, который для аррениусовской зависимости равен $\Theta = RT_b^2/E$. Таким образом, получим

$$u_n \approx \frac{\sqrt{2\lambda_b Q W_{max}\Theta}}{\rho_0 c\,(T_b - T_0)}. \qquad (4.33)$$

Определим среднее время реакции t_r как время, за которое при максимальной скорости тепловыделения выделится все тепло, содержащееся в исходной смеси, — тепло реакции идет на нагрев горючей смеси от T_0 до T_b. Из уравнения теплового баланса

$$QW_{max}t_r = \rho_0 c\,(T_b - T_0) \qquad (4.34)$$

выразим W_{max} и подставим это значение в (4. 33). Тогда

$$u_n \approx \sqrt{\frac{2\lambda_b\Theta}{\rho_0 c\,(T_b - T_0)}\frac{1}{t_r}} = \mathrm{const}\sqrt{\frac{\varkappa_b}{t_r}} \qquad \left(\mathrm{const} = \sqrt{\frac{2\Theta}{T_b - T_0}}\right). \qquad (4.35)$$

Заметим, что соотношение $u_n \sim \sqrt{\varkappa_b/t_r}$ вытекает также из соображений анализа размерностей. Поскольку скорость пламени определяется характерным временем химической реакции t_r и молекулярным переносом тепла (температуропроводностью смеси $\varkappa$), то она должна быть связана с ними соотношением (4. 35).

Проанализируем, как связана скорость распространения пламени с кинетическими свойствами газа.

Подставляя в (4. 35) выражение для температуропроводности (4. 6) и относя скорость пламени к скорости звука, находим

$$\frac{u_n}{c_s} \sim \sqrt{\frac{\varkappa_b}{c_s^2 t_r}} \sim \sqrt{\frac{\Lambda}{c_s t_r}} \sim \sqrt{\frac{t_c}{t_r}}, \qquad (4.36)$$

где $t_c \sim \Lambda/c_s$ — время свободного пробега молекул. Так как в химическую реакцию вступает только незначительная доля сталкивающихся молекул, то $t_c \ll t_r$ и, следовательно, $u_n \ll c_s$ — скорость пламени намного меньше скорости звука. Время реакции t_r представляет собой произведение среднего числа столкновений Z, испытываемых за это время молекулой, способной к реакции (т. е. молекулой окислителя или горючего), на среднее время между двумя столкновениями

$$t_r = Z\frac{\Lambda}{c_s}. \qquad (4.37)$$

Подставляя эту зависимость в (4. 36), находим для скорости пламени

$$u_n \sim c_s/\sqrt{Z} \qquad (4.38)$$

и для характерной ширины фронта пламени

$$l \sim \Lambda\sqrt{Z}. \qquad (4.39)$$

Соотношение (4. 38) есть не что иное, как эйнштейновское выражение для средней скорости диффузии в определенном направлении, в котором под Z

понимается полное число столкновений, испытываемых частицей за время диффузии, а (4. 39) — эйнштейновское выражение среднего пути, проходимого молекулой за Z свободных пробегов. Причина этого становится ясной, если обратиться к молекулярной картине распространения пламени: молекула горючего испытывает в зоне горения Z столкновений; за это время она проходит путь l со средней скоростью u_n.

Существенным отличием процесса диффузии от процесса распространения пламени является то, что средняя скорость движения диффундирующих частиц с течением времени падает (как $1/\sqrt{t}$), тогда как скорость пламени постоянна во времени. Дело в том, что при горении движение пламени связано с перемещением молекул не вдоль всего пути, проходимого фронтом пламени: каждая молекула пробегает внутри зоны горения лишь весьма короткий участок своего пути, испытывая в среднем Z столкновений, после чего, реагируя, создает условия, необходимые для того, чтобы следующая молекула могла проделать такой же путь и т. д.

Этот процесс можно сравнить с эстафетным бегом. Спортсмен, пробегая на предельной скорости небольшое расстояние, передает эстафету следующему и т. д., в результате эстафета проходит любое, сколь угодно большое расстояние с большой постоянной скоростью. Обычную диффузию в таком описании можно уподобить бегунам на длинные дистанции, которые, начиная бег с максимальной скоростью, вынуждены по мере утомления замедлять свой бег.

Определение постоянной характерной скорости — нормальной скорости распространения пламени — связано с автономией зоны химического превращения, распределение температуры внутри этой зоны, как было видно из приближенного решения задачи, данного в этом разделе, и обусловленная им скорость превращения горючей смеси в продукты смеси не зависят от скорости распространения пламени. Зона реакции, таким образом, «диктует» свое условие — величину теплового потока, идущего на прогрев горючей смеси, которая и определяет скорость распространения пламени. Автономия зоны химической реакции возникает в связи с нелинейным характером функции тепловыделения, равной нулю везде, кроме узкой области вблизи конечной температуры. Именно это обстоятельство позволяет, помимо определения температурного распределения внутри пламени, найти условия еще для одного параметра уравнения — скорости распространения пламени. Подробнее об этом будет говориться в главе, посвященной математической теории ламинарного пламени, в которой доказывается также, что формула (4. 32) для скорости пламени является асимптотически точной при стремлении к бесконечности энергии активации химической реакции.

Результаты теории нормального распространения пламени, предложенной в работах [71, 72], неоднократно подтверждались экспериментально. Рис. 1.29, 1.30 позволяют сравнить экспериментальные и теоретические зависимости скорости распространения пламени от состава горючей смеси и начальной температуры. На рис. 1.29 представлена скорость распространения пламени во влажных смесях окиси углерода с воздухом в зависимости от содержания горючего в исходной смеси. Кривые *1* и *2* построены по результатам вычислений по формуле Я. Б. Зельдовича—Д. А. Франк-Каменецкого. Вычисление u_n производилось без учета влияния диссоциации на эффективную концентрацию окиси углерода в зоне реакции; однако все реакции диссоциации учитывались при расчете температуры горения.

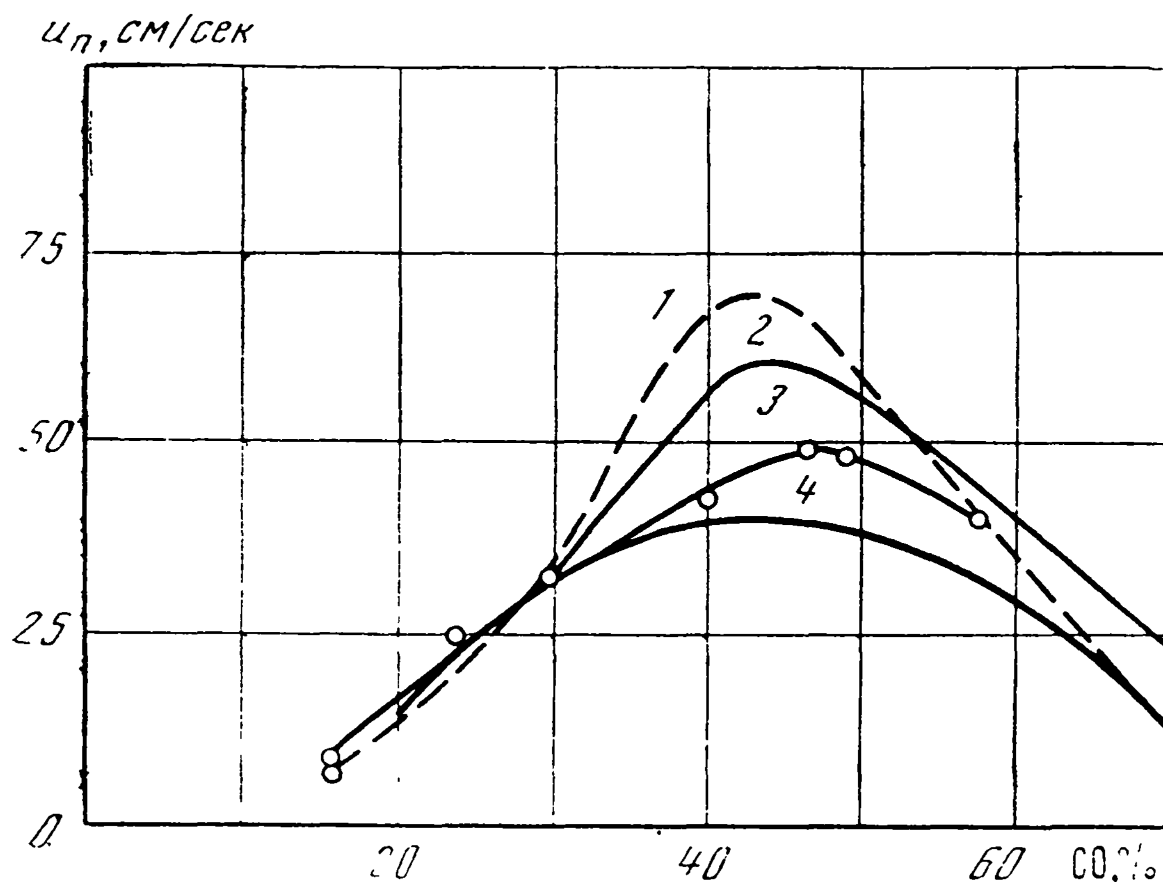
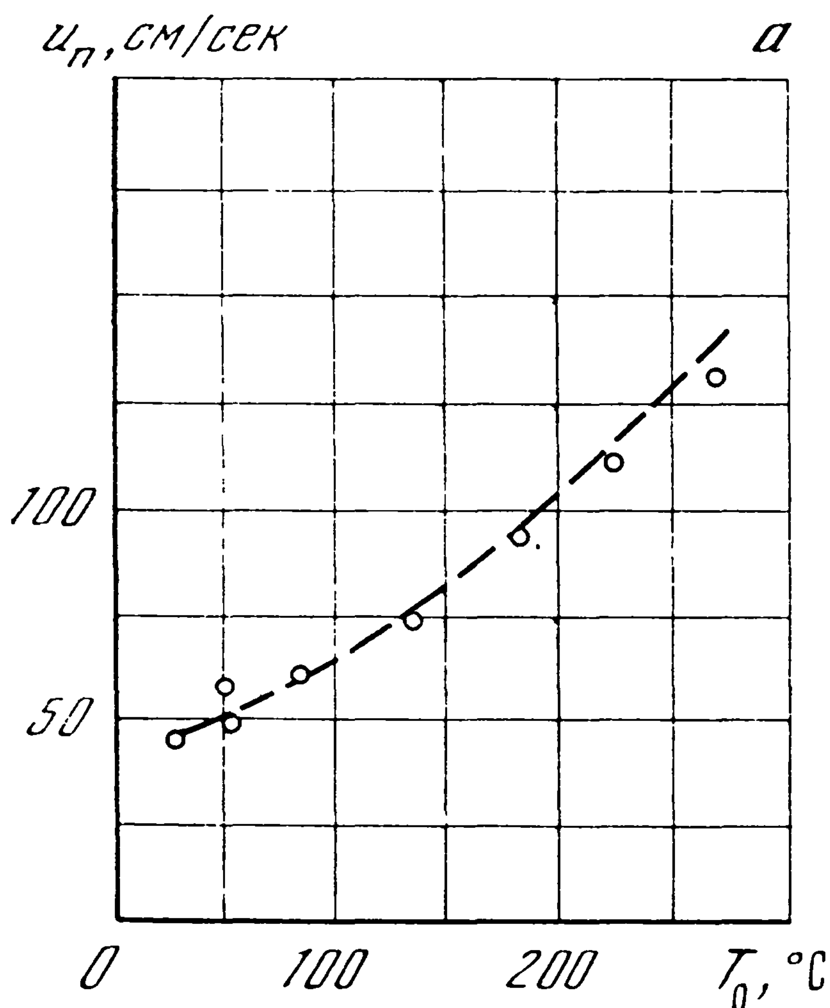


Рис. 1.29

Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей нормальной скорости распространения пламени от состава горючей смеси [79]
Кривая *1* получена расчетом при E=35 000 ккал/моль, *2* — при E= =25 000 ккал/моль. Кривая *3* и *4* соответствует экспериментальным данным [82—84]



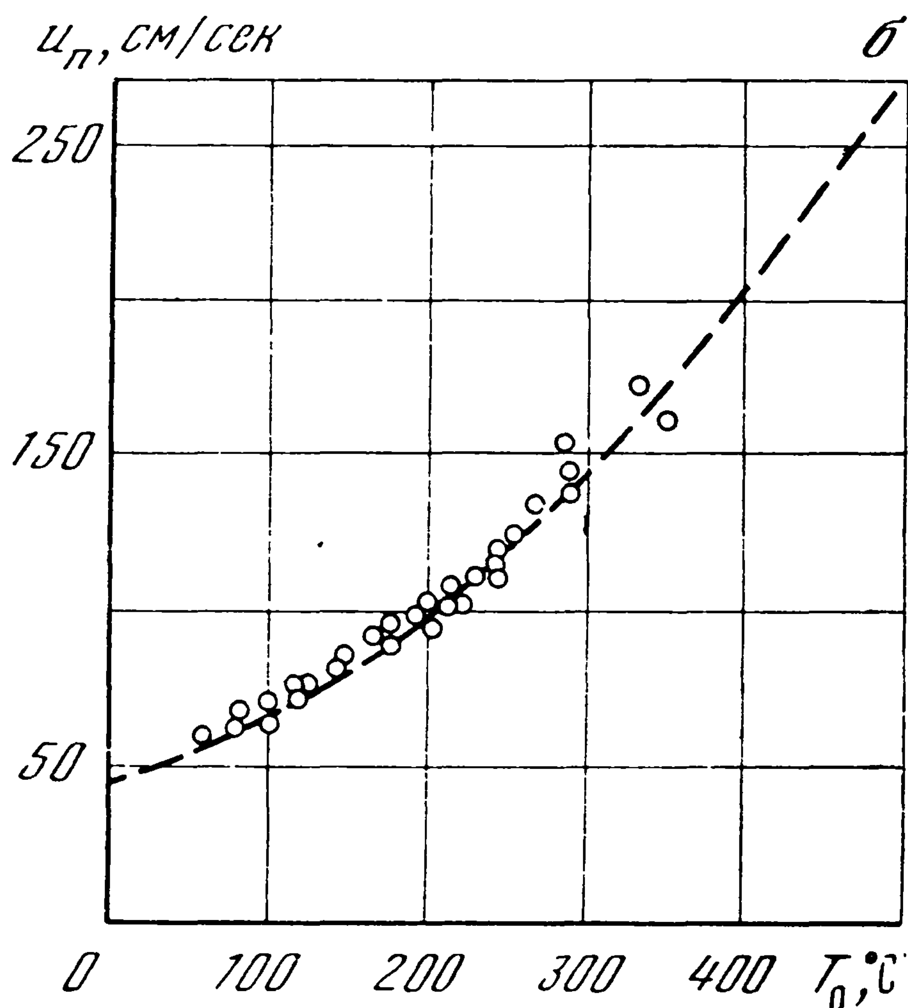


Рис. 1.30

Сравнение экспериментальных и теоретических (пунктир) зависимостей нормальной скорости распространения пламени от начальной температуры смеси
а — пропано-воздушная смесь при атмосферном давлении [85], *б* — смесь воздуха с керосином и бензином при атмосферном давлении и коэффициенте избытка воздуха 0,95 [86]

На рис. 1.30 показаны теоретические и экспериментальные зависимости скорости распространения пламени от начальной температуры смеси. Расчет величины $u_н$ проводился при таком значении предэкспоненциального множителя k_0, которое обеспечивает совпадение расчетного и экспериментально измеренного значения $u_н$ при T_0=300 К.

Некоторые выводы из формулы для скорости распространения пламени

Основная формула (4. 32) позволяет выяснить влияние различных физико-химических параметров смеси (давления, температуры, состава смеси, порядка реакции и др.) на скорость распространения пламени.

На первый взгляд может показаться удивительным, что теплотворная способность смеси Q в выражении для скорости пламени входит в знамена-

тель. Действительно, из практики известно, что с увеличением теплотворной способности скорость пламени возрастает. Парадокс объясняется тем, что увеличение Q вызывает также повышение температуры горения (так что фактически Q входит не только в знаменатель (4. 32)); при этом увеличение интеграла от скорости реакции перекрывает увеличение Q в знаменателе.

В неопубликованных опытах П. Я. Садовникова, выполненных в Институте химической физики АН СССР, сравнивались скорости горения взрывчатых смесей окиси углерода с воздухом, разбавленных продуктами горения; при этом разбавленные смеси предварительно нагревались, так что температура горения их не отличалась от температуры горения неразбавленной смеси. Эти опыты с удовлетворительной точностью подтвердили требуемое теорией соотношение $Q\rho_0 u_n=\mathrm{const}$ при $T_b=\mathrm{const}$.

Начальная концентрация горючего входит в (4. 32) отнюдь не только в знаменатель перед корнем; с ростом a_0 растет T_b и увеличивается $W(T)$ в области интегрирования.

Рассмотрим теперь, как изменяется скорость распространения пламени с давлением. Так как плотность пропорциональна давлению, а скорость реакции зависит от давления по степенному закону P^n (n — порядок реакции), то из формулы (4. 32) получаем

$$u_n \sim P^{\frac{n}{2}-1}. \tag{4.40}$$

Таким образом, для бимолекулярных реакций скорость пламени не зависит от давления, для тримолекулярных растет, а для мономолекулярных падает с давлением.

В бимолекулярных реакциях скорость химического превращения определяется числом двойных столкновений между реагирующими молекулами, которое не зависит от давления: обратно пропорционально давлению уменьшается длина свободного пробега и время свободного пробега, тогда как скорость движения молекул не зависит от давления. Согласно (4. 38) скорость u_n при постоянном среднем числе необходимых для реакции столкновений пропорциональна $c_в$ и поэтому также не является функцией P. Более того, можно утверждать, что процесс распространения пламени, в котором протекает химическое превращение, включающее любую совокупность произвольного числа бимолекулярных реакций, при изменении давления остается подобным самому себе: при увеличении давления уменьшаются пропорционально $1/P$ все пространственные масштабы (размеры зон подогрева и химической реакции) и временные масштабы (время свободного пробега молекул, время химической реакции); при этом число столкновений, скорость теплового движения молекул, скорость распространения пламени не меняются. Подчеркнем, что подобие пламен, в которых протекают бимолекулярные реакции, не есть следствие какой-либо конкретной формулы для u_n, а является самым общим их свойством, вытекающим из молекулярно-кинетических представлений.

Подобие нарушается в случае мономолекулярных и тримолекулярных реакций, для которых нужно учитывать характерное время распада молекулы и существования метастабильных химических комплексов. В этом случае по-прежнему остается единственная характерная скорость — скорость молекул, и скорость пламени равна скорости молекул, умноженной на безразмерную функцию, которая зависит от безразмерного отношения газодинамического сечения, характеризующего процессы переноса, к сечению химических реакций, которое теперь зависит от P.

Следует иметь в виду, что, помимо непосредственного влияния на скорость химической реакции в пламени, давление может влиять на скорость распространения пламени через температуру горения смеси. Это связано с диссоциацией продуктов горения, наиболее существенной в горячих пламенах. В диссоциационном равновесии важную роль играют тримолекулярные реакции; именно поэтому изменение давления влияет на диссоциацию и, следовательно, на температуру горения, от которой сильно зависит скорость распространения пламени. При повышении давления диссоциация в продуктах горения подавляется (увеличивается скорость тримолекулярных реакций рекомбинационных процессов) по сравнению с бимолекулярной диссоциацией, что приводит к увеличению температуры горения и соответственно скорости распространения пламени.

Мы рассматривали линейную скорость распространения пламени, массовая же скорость горения $\rho_0 u_n$, как свидетельствуют все имеющиеся опытные данные, всегда растет с давлением. Поскольку $\rho_0 u_n \sim P^{n/2}$, то это означает в соответствии с развиваемыми представлениями, что скорость реакции, как ей и полагается, растет с давлением.

Согласно многочисленным экспериментальным данным, зависимость u_n от P меняется от $u_n \sim P^{-0,5}$ $(\rho_0 u_n \sim P^{0,5})$ для медленно горящих смесей (углеводороды) до $u_n \sim P^{0,5}$ $(\rho_0 u_n \sim P^{1,5})$ для быстрогорящих систем (богатые смеси окиси углерода с кислородом, водородо-кислородные смеси).

В ряде ранних экспериментальных работ (см. [79]) была найдена аномальная зависимость $u_н(P)$ в смеси $CO+O_2$: массовая скорость пламени уменьшалась с увеличением давления. Эти наблюдения были сделаны при анализе опытов, проводившихся с различными давлениями, но при одном и том же парциальном давлении воды. Как было выяснено позже, пары воды заметно ускоряют реакцию окисления окиси углерода. Повышение общего давления при постоянном, парциальном давлении водяного пара было эквивалентно уменьшению содержания воды в горючей смеси; вызванное этим обстоятельством уменьшение скорости оказывается более сильным, чем увеличение ее за счет повышения давления.

Для подавляющего большинства реакций горения до сих пор не имеется, к сожалению, надежных кинетических схем, особенно при высоких температурах. Представляет значительный интерес поэтому использовать эксперименты с пламенами в качестве кинетических опытов: на основании формулы (4. 32) для скорости горения можно судить о кинетических характеристиках реакций горения [79, 80].

Так, по зависимости скорости пламени от давления можно получить данные о суммарном порядке химической реакции в пламени. Экспериментальные данные удобно представлять на графике в координатах $\lg u_n$, $\lg P$ — наклон опытных кривых на этом графике линейно связан с порядком химической реакции — касательные к ним определяют так называемый барический коэффициент скорости распространения пламени $\beta_p = (\partial \ln u_n / \partial \ln P)_{T_0}$.

Измерение скорости распространения пламени при разных температурах горения может быть использовано для определения суммарной энергии активации химической реакции в пламени. Действительно, из формулы (4. 33) следует, что при аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры между скоростью распространения пламени $u_н$ и температурой горения T_b существует следующая связь:

$$u_н \sim \exp(-E/2RT_b). \tag{4.41}$$

Поэтому, если результаты экспериментов откладывать на графике в координатах $\ln u_n$, $1/T_b$, то по наклону кривой можно вычислить температурный коэффициент скорости распространения пламени $\beta_т=(\partial \ln u_n/\partial \ln T_0)_p$ и эффективную энергию активации в пламени.

Чтобы изменить температуру горения, можно использовать предварительный подогрев смеси. Пользуясь этим приемом, А. Ф. Беляев [78] измерил скорость горения нитрогликоля в интервале температуры T_0 от 20 до 130 С, определил энергию активации химической реакции в газовой фазе горения этого конденсированного взрывчатого вещества. Она оказалась очень близкой к значению, найденному А. Я. Апиным [87] при изучении кинетики разложения этого вещества при низких температурах.

Однако метод предварительного подогрева для горячих пламен часто оказывается непригодным из-за влияния диссоциации продуктов горения. Изменение начальной температуры горючей смеси приводит к смещению диссоциационного равновесия; таким образом, изменение температуры горения может сопровождаться значительным изменением состава смеси в зоне реакции.

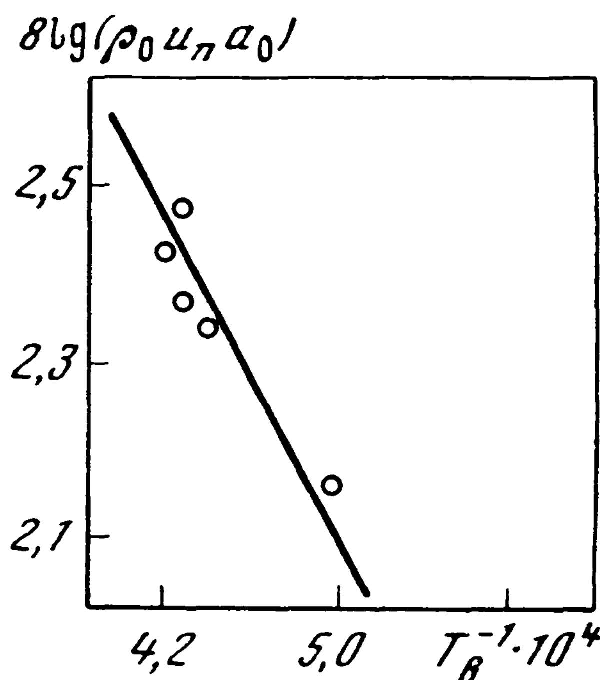


Рис. 1.31

Зависимость u_n (T_b), полученная с помощью разбавления влажной смеси углерода с воздухом продуктами горения [84]

Другой способ изменения температуры горения, при котором состав смеси в зоне реакции остается практически неизменным, был предложен П. Я. Садовниковым и детально разработан Г. А. Барским [84]. Он заключается в разбавлении исходной горючей смеси продуктами ее горения. Этот способ дает возможность изменять температуру горения в широком диапазоне. При низкой температуре горения, когда общая роль диссоциации невелика, состав смеси в зоне химической реакции мало меняется при разбавлении, и метод П. Я. Садовникова дает достаточно точные сведения о теплоте активации химической реакции.

В опытах Г. А. Барского и Я. Б. Зельдовича [84] измерялись значения скоростей распространения пламени в смеси 30% CO+воздух+2% H_2O при разбавлении ее продуктами горения, т. е. смесью 29,4% CO_2, 0,6% CO+55% N_2 (в процентах к молю исходной смеси). На рис. 1.31 данные опытов отложены в координатах $\lg \rho_0 u_n a_0$, $1/T_b$. Из наклона прямой можно вычислить энергию активации, которая оказывается равной $E=49\,000$ кал/моль. Найденное таким способом значение энергии активации нуждается в уточнении, поскольку температура в зоне химической реакции на самом деле отличается от T_b на 1—2 температурных интервала Θ. Кроме того, нужно учитывать зависимость теплопроводности и теплоемкости от температуры. Если учесть эти обстоятельства, то в выражении для скорости пламени (в формуле (4. 33)) получится некоторая степенная зависимость предэкспоненциального множителя от температуры, которую с помощью приема, описанного в § 2 (см. формулу (2. 40)), можно представить в виде экспоненциальной и, таким образом, подправить значение энергии активации (см. [84]). Уточненное значение энергии активации в опытах со смесями CO+воздух оказалось равным примерно 40 000 кал/моль.

Большой интерес представляет зависимость скорости распространения пламени от состава смеси. При ее исследовании необходимо различать влия-

7 Заказ № 1456

ние компонент, находящихся в недостатке и в избытке по сравнению со стехиометрической горючей смесью.

Так, например, сравнивая скорость пламени в смесях 50% CO, 10% O_2, 40% N_2 и 50% CO, 20% O_2, 30% N_2, невозможно определить влияние концентрации кислорода на скорость реакции (имеется в виду прямое влияние, определяемое частотой столкновения молекул горючего и кислорода), так как увеличение концентрации кислорода вызывает весьма сильное повышение температуры горения.

Влияние концентрации кислорода можно выявить, анализируя данные по скорости горения смесей, в которых кислород не является недостающим компонентом, например 20% CO, 10% O_2, 70% N_2 (смесь I); 20% CO, 30% O_2, 50% N_2 (II) и 20% CO, 80% O_2 (III). Для всех этих смесей температура горения и содержание окиси углерода в зоне реакции постоянны.

Опыты, проведенные в работе [84], показали, что скорость пламени, а значит, и скорость реакции, практически не зависит от концентрации кислорода; при постоянной температуре горения изменение концентрации кислорода в зоне реакции от 2% (I) до 72% (III) вызывало изменение скорости пламени менее чем в 1,5 раза.

Аналогичные опыты со смесями, имеющими одинаковую температуру горения, но содержащими в избытке различные количества окиси углерода, показали, что скорость пламени пропорциональна корню квадратному из концентрации окиси углерода в зоне реакции. Это свидетельствует о том, что химическая реакция в пламени имеет первый порядок по окиси углерода. В смесях с избытком кислорода такая же зависимость наблюдается и от концентрации паров воды, присутствие которых сильно увеличивает скорость реакции окисления окиси углерода.

Интересно проследить влияние на скорость распространения пламени различных веществ, присутствие которых уменьшает (в этом случае они называются ингибиторами или флегматизаторами горения) или увеличивает скорость горения. В качестве примера действия флегматизаторов приведем результаты работы [88], в которой было показано, что добавка 4,5% CCl_4 к смеси $2CO+O_2+2\%\ H_2O$, в которой пламя распространяется со скоростью 100 см/сек, уменьшает скорость пламени до 6—7 см/сек. Такое влияние галоидсодержащих соединений можно было бы объяснить связыванием активного радикала галоидом с образованием в продуктах горения трудно диссоциирующей молекулы типа HCl, что приводит фактически к уменьшению содержания паров воды в зоне реакции. Однако исследования, выполненные В. И. Кокочашвили [89], показали, что добавка HCl также заметно снижает скорость пламени; в этом случае уже нельзя говорить о связывании водорода, роль HCl может заключаться лишь в переводе атома водорода в неактивную молекулу согласно реакции



$$H+HCl=H_2+Cl. \qquad (4.42)$$

Такую же реакцию можно предположить и для CCl_4:



$$H+CCl_4=HCl+CCl_3 \qquad (4.43)$$

(энергии активации этих реакций весьма малы и равны соответственно 4000 и 3500 кал/моль).

С другой стороны, в смесях, не содержащих H_2O или H_2, хлористый водород играет роль поставщика водорода; поэтому примесь HCl способствует распространению горения в таких смесях.

Можно привести и другие примеры, которые показывают, что введение в исходную смесь добавок различных веществ, вызывающих образование

дополнительных количеств активных центров, свободных атомов и радикалов, приводит к ускорению процесса горения (см. по этому поводу, например, работу [90]).

Так, добавление озона в углеводородо-воздушные горючие смеси вызывает значительное увеличение нормальной скорости распространения пламени. Согласно данным работы [91] введение озона (по объему) в смесь *н*-бутана с воздухом (4,22% C_4H_{10}; 74,54% N_2; 19,76% O_2; 1,48% O_3) приводит к увеличению скорости распространения пламени на 53%. При этом температура горения изменяется от 2170 K (в отсутствие озона) до 2210 K, что в соответствии с формулой (4. 41) при $E=28$ ккал/моль дает увеличение u_n только на 6%. Таким образом, наблюдаемый рост скорости может быть объяснен только влиянием озона на кинетику химической реакции.

Таким образом, измерения нормальной скорости распространения пламени позволяют установить кинетические закономерности химической реакции горения. При этом теория распространения ламинарного пламени играет связующую роль между результатами измерений и их кинетическим истолкованием.

По сравнению с обычным кинетическим экспериментом (термическое разложение в закрытых сосудах и т. п.) использование пламен как источника информации о кинетике химических реакций связано с определенными, хотя и преодолимыми, трудностями. Например, нельзя одновременно и независимо варьировать температуру и концентрацию всех реагирующих веществ, поскольку их связывают определенные условия. Однако эти трудности искупаются значительным расширением области кинетических исследований: в пламени можно изучать реакции, протекающие при высоких температурах (1500—3000 K) и в течение короткого промежутка времени (10^{-3}—10^{-6} сек).

Применение ЭВМ делает эти трудности преодолимыми: составляют программы, наиболее полно учитывающие кинетику, зависимость от температуры теплопроводности и диффузии и т. д. Результаты расчетов сопоставляются с опытом, что дает возможность определить неизвестные параметры.

Теплонапряженность химической реакции в пламени

Как уже отмечалось в § 3, теплонапряженность — количество тепла, выделяемое в реагирующей смеси в единице объема за единицу времени — является одной из важных характеристик камер сгорания. Современная техника требует интенсификации процессов горения, создания более компактных и энергоемких камер сгорания, поэтому представляет интерес оценить теплонапряженность, которая реализуется в пламени в зоне химической реакции. Ее следует рассматривать как далекий предел, к которому можно приближаться при интенсификации процессов горения в камере сгорания.

Максимальное значение теплонапряженности в пламени $\Phi_{max}=QW_{max}$ может быть выражено через скорость пламени, характеристический интервал Θ и теплофизические свойства смеси. Заменяя в (4. 33) с (T_b-T_0) на Qa_0, получим

$$\Phi_{max}=\frac{(\rho_0 u_n a_0)^2 Q^2}{2\lambda_b \Theta}. \qquad (4.44)$$

Определив из опытных данных энергию активации (см. предыдущий раздел), можно найти характеристический интервал температуры, в котором идет химическая реакция, и оценить порядок величины Φ_{max}.

Таблица 1.5

Смесь	50% CO + воздух	29% CO + воздух	30% CO + 70% O_2
u_n, см/сек	27,3	26,5	31,6
T_b, K	2030	2370	2480
E, ккал/моль	19,4	45,7	41,2
Φ_{max}, ккал/м$^3\cdot$час	$5{,}15\cdot10^9$	$14{,}7\cdot10^9$	$17{,}9\cdot10^9$
W_{max}, г/см$^3\cdot$сек	$1{,}3\cdot10^{22}$	$3{,}7\cdot10^{22}$	$4{,}5\cdot10^{22}$
t_r, сек	$8\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	$2{,}4\cdot10^{-5}$

Эти данные применимы и к экзотермической реакции в гомогенном реакторе. Именно, если в гомогенном химическом реакторе идеального перемешивания осуществляется высокотемпературный режим горения, то условия протекания химической реакции в объеме реактора примерно такие же, как и в зоне химической реакции распространяющегося пламени. Такого же порядка и величина теплонапряженности.

Теплонапряженность для ряда смесей окиси углерода с воздухом и кислородом, полученная на основе экспериментальных данных [92], а также ряд других характеристик даны в табл. 1.5. Как видно, теплонапряженность превышает 10^9 ккал/м$^3\cdot$час.

Для того чтобы представить себе порядок найденной величины, отметим, что в современных топках, использующихся для сжигания пылевидного угля, среднее значение теплонапряженности составляет $0{,}3\cdot10^6$ ккал/м$^3\cdot$час; в наиболее форсированных камерах сгорания газомазутных топок достигается величина 10^7 ккал/м$^3\cdot$час [93]. Сопоставление этих данных показывает огромную интенсивность химических реакций в пламени. Химическая кинетика реакций горения предоставляет практически неограниченную возможность интенсификации теплотехнических процессов, которые лимитируются другими факторами (гидродинамикой, тепло- и массообменом, перемешиванием и др.).

В каких условиях можно ожидать осуществления максимальной скорости реакции? Эти условия мы уже рассматривали в § 3 при изучении химической экзотермической реакции в потоке. Нужно быстрое перемешивание поступающего в камеру сгорания холодного горючего газа с продуктами горения, находящимися при высокой температуре. Как было показано, скорость реакции максимальна при весьма сильном разбавлении реагирующих веществ продуктами горения, так как при этом значительно повышается температура, при которой идет реакция.

Пределы распространения горения

Из опыта известно, что в горючих смесях, сильно разбавленных инертными газами, пламя не распространяется. На первый взгляд кажется, что этот факт противоречит теории, в которой показывается, что $u_n \sim \exp(-E/2RT_b)$, и поэтому разбавление смеси должно приводить только к уменьшению скорости пламени, но не к прекращению горения вообще. На опыте, однако, этого не наблюдается — горючие смеси горят лишь в том случае, если содержание горючего и окислителя достаточно для горения со скоростью не менее нескольких сантиметров в секунду.

По мере разбавления u_n падает до некоторого минимального значения, и при дальнейшем разбавлении горение становится невозможным. Это обстоя-

тельство использовалось в качестве одной из главных предпосылок в старых теориях горения, основанных на представлении о существовании фиксированной температуры воспламенения T_i. Концентрационные пределы распространения пламени в этих теориях казались очевидными: если в результате разбавления смеси температура горения T_b оказывается ниже T_i, то горение газа оказывается невозможным. Однако расчет скорости пламени по этим теориям приводит к выводу о том, что скорость пламени должна по мере разбавления, т. е. по мере понижения T_b, плавно уменьшаться, доходя до нуля при $T_b = T_i$, что противоречит экспериментальным фактам.

На самом деле пределы горения обусловлены тепловыми потерями в окружающую среду и на излучение. Часть тепла отдается теплопроводностью

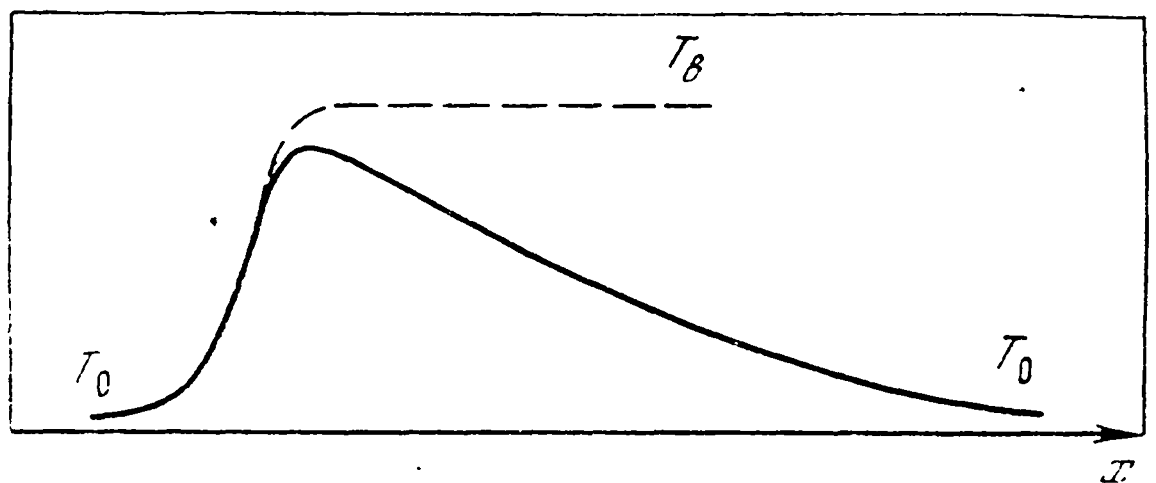


Рис. 1.32

Распределение температуры во фронте пламени при наличии теплопотерь в окружающую среду
Пунктиром показано распределение температуры в отсутствие теплопотерь

через стенки трубы. Теплопотери имеют место главным образом в зоне подогрева и в области продуктов горения. Охлаждение приводит к снижению температуры при удалении от зоны реакции и появлению соответствующего продольного (в направлении, обратном распространению пламени) потока тепла (рис. 1.32). Отвод тепла из зоны реакции к продуктам горения зависит от скорости их охлаждения.

По этим причинам температура пламени T'_b в реальных условиях сжигания горючей смеси оказывается меньше адиабатической температуры горения T_b, вычисляемой по (4. 24), и соответственно скорость распространения пламени при наличии тепловых потерь u'_n меньше нормальной скорости u_n, отвечающей термодинамической температуре T_b.

Но тепловые потери теплопроводностью в стенки и потери излучением, правда, в меньшей степени, сами зависят от скорости распространения пламени.

Дадим оценки тепловых потоков от зоны подогрева в стенки трубы, с которыми она соприкасается, и в объем, заполненный продуктами сгорания. Величину первого из них, отнесенного к единице поверхности фронта пламени, можно оценить следующим образом:

$$q_1 \approx \alpha \left(\frac{2\pi r_0}{\pi r_0^2} \right) \frac{\varkappa}{u'_n} (T'_b - T_0) = 2 \frac{\alpha}{r_0} \frac{\varkappa}{u'_n} (T'_b - T_0), \tag{4.45}$$

где α — коэффициент теплоотдачи, r_0 — радиус трубы.

Из уравнения теплопроводности

$$\rho_0 u'_n c \frac{dT}{dx} = -\frac{2}{r_0} \alpha (T'_b - T_0), \tag{4.46}$$

которое описывает распределение температуры в продуктах сгорания, находим поток тепла в продукты горения

$$q_2 = -\lambda \frac{dT}{dx} \bigg|_{T=T'_b} = \frac{2}{r_0} \alpha \frac{\varkappa}{u'_n} (T'_b - T_0). \tag{4.47}$$

Интересно, что два физически различных процесса оказывают практически одинаковое влияние на максимальную температуру в зоне горения ($q_1=q_2$).

Энергетический баланс, который раньше в отсутствие теплопотерь записывался в виде

$$Qa_0 = c(T_b - T_0), \tag{4.48}$$

выражается теперь соотношением

$$\rho_0 u_n' Q a_0 = \rho_0 u_n' c (T_b' - T_0) + q_1 + q_2 \cong \rho_0 u_n' c (T_b' - T_0) + \frac{4}{r_0} \alpha \frac{\varkappa}{u_n'} (T_b' - T_0). \tag{4.49}$$

Из уравнения (4. 48) и (4. 49) находим

$$T_b' = T_b - \frac{b}{(u_n')^2}, \tag{4.50}$$

где $b = 4\alpha\varkappa (T_b - T_0)/r_0 c \rho_0$.

Таким образом, учет теплопотерь приводит к тому, что температура горения зависит от скорости пламени: чем она меньше, тем больше теплоотдача в стенки трубы и, следовательно, ниже T_b'.

Скорость горения $u_n' \sim \exp(-E/2RT_b')$ зависит от фактически достигаемой в зоне химической реакции температуры T_b', которая тем ниже, чем больше теплоотвод. Будем считать, что T_b' мало отличается от T_b, поэтому выражение для u_n' представим в виде

$$u_n' = \mathrm{const}\, e^{-\frac{E}{2RT_b}} e^{-\frac{E(T_b - T_b')}{2RT_b^2}} = u_n e^{-\frac{E(T_b - T_b')}{2RT_b^2}}. \tag{4.51}$$

Таким образом, мы получили два соотношения (4. 50) и (4. 51) между величинами u_n' и T_b'.

Представим графически кривую $u_n'(T_b')$ из (4. 51), которая всегда одинакова для данной смеси (кривая *1* на рис. 1.33), и зависимость (4. 50) при различных условиях теплоотдачи, т. е. при разных b (кривые *2*, *3*, *4*).

При малом b (кривая *2*) имеются две точки пересечения, т. е. два решения. Нижняя точка отвечает неустойчивому, физически неосуществимому режиму, так как на нижней ветви AB кривой *1* увеличение теплоотвода приводит к росту скорости. При достаточно большом b (кривая *4*) пересечения нет, распространение пламени невозможно. При некотором $b=b_*$ кривые касаются и соответствующая точке касания скорость u_{n*}' является предельной.

Из условий касания кривых *1* и *3* найдем критическое значение b, при котором горение становится невозможным

$$b_* = \frac{(u_{n*}')^2 R T_b^2}{E}, \tag{4.52}$$

а из (4. 50) и (4. 51) — наибольшее возможное понижение температуры

$$T_b - T_{b*}' = \frac{RT_b^2}{E} \tag{4.53}$$

и наименьшую скорость

$$u_{n*}' = \frac{u_n}{\sqrt{e}} = 0{,}606 u_n \tag{4.54}$$

на пределе распространения пламени.

Таким образом, распространение пламени возможно лишь в таких смесях, температура горения которых отличается от адиабатической на величину, меньшую, чем RT_b^2/E. При разбавлении смеси, приводящем к T'_b, меньшим, чем T'_{b*}, распространение пламени невозможно.

Приведенная здесь теория пределов распространения пламени была предложена одним из авторов в 1941 г. [94]. Позднее этот вопрос был рассмотрен в работе Сполдинга [95]; полученные им результаты, по нашему мнению, менее наглядные, подтверждают выводы работы[94].

В работе [96] проводилось численное интегрирование одномерных нестационарных уравнений диффузии и теплопроводности с учетом тепловых потерь, что позволило проследить выход на стационарный режим распространения пламени из заданного в начальный момент времени очага горения при разных величинах параметра b. При достаточно больших значениях этого параметра наблюдалось падение температуры и затухание процесса горения. Полученные в результате расчетов критические значения скорости распространения и температуры горения на пределе существования режима распространяющегося пламени всего на 10% отличаются от значений, которые дают формулы (4. 53) и (4. 54).

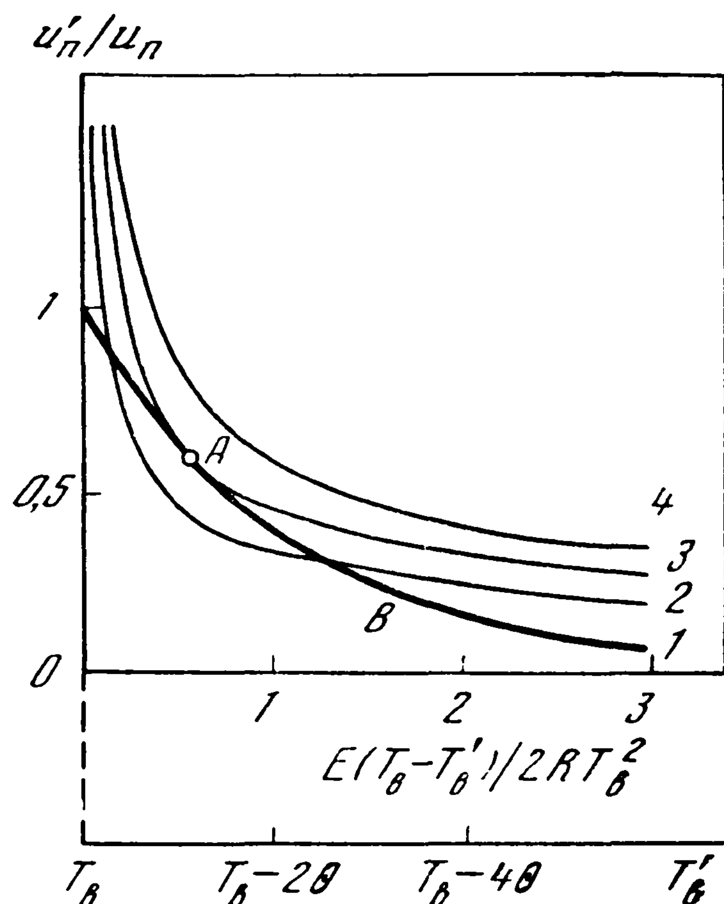


Рис. 1.33

Графическое решение системы уравнений (4.50), (4.51)

Обратим теперь внимание на то, что входящий в критическое условие параметр b обратно пропорционален квадрату радиуса трубки (коэффициент теплоотдачи $\alpha \sim 1/r_0$). Уменьшение диаметра трубки приводит, таким образом, к увеличению относительной доли теплопотерь, и в свете изложенных представлений дóлжен существовать критический диаметр, при котором распространение пламени в канале оказывается невозможным.

Явление критического диаметра было открыто Дэви еще в 1816 г. и легло в основу конструкции безопасной шахтерской лампы. В ней медная сетка с мелкими отверстиями предупреждает возможность распространения пламени из внутреннего пространства лампы в атмосферу шахты, в которой может содержаться метан в количествах, достаточных для воспламенения.

Раскрывая зависимость коэффициента b от диаметра трубки, получим зависимость критического диаметра от свойств взрывчатой смеси

$$d_* = \frac{\text{const}}{u_n P}. \quad (4.55)$$

Эта зависимость была подтверждена результатами опытов по горению в узких трубках [97]. Из формулы (4. 55), казалось бы, следует, что в широких трубках возможны сколь угодно малые скорости пламени. Однако этот вывод противоречит опыту, который свидетельствует о том, что в широких трубках увеличение диаметра не приводит к уменьшению критического значения u'_{n*} и тем самым указывает на другой, отличный

от молекулярной теплопроводности механизм теплопотерь в широких трубках.

Таким механизмом является теплоотдача излучением. Оценки показывают, что тепловые потери, обусловленные кондуктивной теплоотдачей в стенки трубы, сравнимы с потерями тепла на излучение, если трубки не слишком узкие. Так, расчет, проведенный в [94], показал, что при горении десятипроцентной смеси окиси углерода в воздухе потери за счет каждого из указанных механизмов теплопереноса сравниваются при диаметре трубы, равном 5 см; скорость распространения пламени при этом составляет 2—3 см/сек.

Заметим еще раз, что потери на тепловое излучение не зависят от размеров сосуда, а определяются концентрацией веществ, способных к излучению, т. е. учет излучения приводит к представлению о концентрационных пределах распространения пламени.

Отметим, что излучение может быть как равновесным — определяться только температурой горячих газов, так и неравновесным (хемилюминесценция), которое возникает, если при горении образуются химические соединения с термодинамически неравновесным распределением энергии по степеням свободы молекулы или атома. Влияние этих двух видов излучения на концентрационные пределы распространения пламени принципиально различно. Хемилюминесценция сама по себе не может приводить к появлению предела распространения пламени, если «высвечивается» всегда одна и та же определенная доля энергии реакции. В этом случае температура горения всегда ниже, также ниже и скорость пламени по сравнению с гипотетическим случаем отсутствия хемилюминесценции, но нет обратного влияния скорости пламени на понижение температуры. Между тем именно это обратное влияние специфично для теории предела и приводит к прекращению горения при определенном критическом значении параметра b, при скорости пламени, отличной от нуля.

Полной количественной проверке изложенной теории пределов мешает сложная гидродинамика течения реагирующего газа в канале, приводящая к искривлению фронта, изменению скорости движения пламени относительно стенок и другим эффектам. Сильное влияние на пределы горения оказывает естественная конвекция (см. работы [98—101]). Поэтому, строго говоря, для описания пределов распространения пламени в узких трубах необходимо решать пространственные задачи для движения горючего газа с фронтом пламени и сопутствующих им процессов тепло- и массопередачи; при этом следует также учитывать то обстоятельство, что вблизи стенок трубы вследствие сильного охлаждения газа химическая реакция не доходит до конца — имеет место недогорание горючей смеси. Вследствие этих осложняющих обстоятельств свое подтверждение теория пределов распространения пламени в более полном объеме получила не для газовых горючих смесей, а для горения конденсированных взрывчатых веществ [102—104], на закономерности горения которых газодинамические эффекты оказывают меньшее влияние.

Недавно в работах [105, 106] были выполнены асимптотические исследования распространения плоского фронта пламени в условиях теплоотвода. Для решения системы одномерных стационарных уравнений теплопроводности и диффузии применялся метод сращиваемых асимптотических разложений. В работе [106] было показано, что в продуктах горения пламени с тепловыми потерями присутствуют непрореагировавшие исходные вещества, причем их количество зависит от порядка химической реакции.

Подчеркнем еще раз, что в теории пределов распространения пламени важна обратная связь — зависимость от скорости пламени тепловых потерь на единицу массы сгорающего вещества, поскольку именно они определяют снижение температуры горения и, в свою очередь, вызывают уменьшение скорости распространения пламени.

Изотермические пламена. Определяющая роль диффузии активных центров

Развитие теории разветвленных цепных реакций и успешное применение ее к количественному описанию взрыва в газовых смесях, включая критические условия, период индукции, действие ингибиторов, кинетику реакции — эти успехи цепной теории были поистине впечатляющими. Поэтому, естественно, возник вопрос: нельзя ли рассматривать распространение пламени также как явление, обусловленное разветвлением цепей? Нельзя ли предположить, что в зоне реакции велика концентрация активных частиц и соответственно велика скорость разветвления и количество вновь образующихся активных частиц? Эти частицы могут диффундировать в «свежую», еще не реагирующую смесь и создать там начальную концентрацию, необходимую для дальнейшего разветвления цепей.

В 1937 г. появилась замечательная работа И. Г. Петровского, А. Н. Колмогорова, Н. С. Пискунова [107] *, которая дала математический аппарат и выражение для скорости распространения волны в очерченных выше предположениях.

Работа [107] была задумана ее авторами применительно к биологической задаче: в экологической среде внезапно, локально (в некотором очаге) возникает новый тип организмов, обладающий повышенным биологическим потенциалом (лучшая приспособленность к условиям данной среды, большая плодовитость) по сравнению с ранее существовавшим, и этот новый тип расселяется по всему пространству, вытесняя старый тип организмов. Однако при использовании теории И. Г. Петровского, А. Н. Колмогорова, Н. С. Пискунова применительно к химическим реакциям и пламенам обнаруживается принципиальная трудность.

Действительно, в работе [107] предполагается, что среда, окружающая очаг, является активной, сверхкритической, т. е. в любой точке среды активные частицы начинают размножаться немедленно после их возникновения. При этом вне очага активные частицы появляются только за счет диффузии. Иначе обстоит дело в химически активной среде: спонтанное появление активных частиц за счет теплового движения неизбежно, а значит, неизбежно и возникновение новых независимых очагов, что нарушает картину закономерного распространения химической реакции в виде фронта, с постоянной скоростью удаляющегося от первоначально заданного очага.

Можно сформулировать эту трудность иначе. Экспериментальные наблюдения показывают, что взрывчатые смеси в начальном своем состоянии (обычно при комнатной температуре) являются подкритическими по отношению к разветвлению цепей, т. е. константа скорости обрыва цепей g больше константы скорости разветвления, так что $\varphi < 0$; см. формулы (2. 1)—(2. 10). Таким образом, ситуация принципиально отличается от той, которая рассматривалась в работе [107].

* Одновременно и независимо близкое по окончательным результатам исследование было выполнено Фишером (*Fisher R. A.* — The wave of advance of advantageous genes. Ann. Eugenics, 1937, vol. 7, pp. 355—369). Изложение работы Фишера имеется в монографии Мюррея (*Murray J. D.* Lectures on nonlinear — differential — equation models in biology. Oxford : Clarendon Press, 1977, 370 p.).

Обычно в пламенах происходит именно цепная реакция с разветвлением цепей. При этом процесс разветвления цепей, скорость которого сильно зависит от температуры, протекает активно лишь в смеси, нагретой до значительно более высокой температуры, чем начальная температура смеси. Этот нагрев осуществляется за счет теплопроводности. Поэтому, несмотря на цепной характер реакции, распространение пламени обусловлено и цепным, и тепловым механизмом, т. е. и диффузией активных центров и теплопроводностью.

В Институте химической физики АН СССР особый интерес вызывала ситуация, когда распространение пламени не сопровождается сколько-нибудь заметным разогревом, волновой режим распространения химической реакции по горючей смеси осуществляется при практически постоянной температуре. Такие «холодные» пламена давно были известны для целого ряда горючих смесей, горящих при низких давлениях, в частности для смеси сероуглерода с кислородом, углеводородов и других (см. [108]). При изучении холодных пламен надо быть уверенным, что тепловое ускорение химической реакции, ответственное за распространение горячих пламен, не играет сколько-нибудь существенной роли. Поэтому, чтобы свести к минимуму возможный разогрев смеси, используют очень бедные горючие смеси, в которых адиабатический разогрев не превышает несколько градусов.

В таких условиях, несомненно, имеет место диффузионное распространение цепной реакции. Но как совместить этот факт с устойчивостью исходной смеси с тем, что в исходном своем состоянии при начальной температуре смесь не воспламеняется, так что $\varphi < 0$?

Ответ на этот вопрос дает концепция взаимодействия цепей.

Как мы видели, в случае процессов обрыва и разветвления цепей, линейных по концентрации активных центров, области самовоспламенения отвечает неравенство $f > g$, т. е. положение границы полуострова воспламенения не зависит от скорости зарождения цепей и исходной концентрации активных центров.

Однако в принципе возможны реакции, скорость которых нелинейно зависит от концентрации активных центров; это реакции взаимодействия активных центров типа $B_1+B_2=B_3+B_4+B_5$, приводящие к размножению, разветвлению цепей. При взаимодействии цепей скорость реакции зарождения может приводить к изменению области самовоспламенения. Рассмотрим в качестве примера основное уравнение цепной теории (2. 1) при положительном квадратичном разветвлении цепей («квадратичный автокатализ»):

$$\frac{dn}{dt} = W_0 + (f - g)\, n + f_1 n^2. \qquad (4.\ 56)$$

Цепное воспламенение происходит, если $dn/dt > 0$ — квадратный трехчлен в правой части (4. 56) положителен. Это возможно не только при $f > g$, как в случае линейных процессов разветвления и гибели, но и при $f < g$; при этом, если W_0 мало́, то в начальном состоянии смесь практически не реагирует и устойчива. Разветвление цепей возможно, если концентрация активных центров превзойдет определенное критическое значение $n_* = [g - f + \sqrt{(g-f)^2 - 4 f_1 W_0}]/2 f_1$. Исходная смесь в начальном состоянии устойчива и тем не менее способна поддерживать горение при диффузии, приводящей к $n > n_*$. Таким образом, взаимодействие цепей, которое приводит к нелинейному увеличению числа активных центров и общей скорости химического превращения (поэтому его называют положительным),

смещает границу полуострова воспламенения в область более низких температур. Возникает задача о цепном распространении холодного пламени при наличии квадратичного взаимодействия цепей — задача особенно интересная для развития цепной теории. Исходное состояние горючей смеси отвечает подкритическому состоянию вещества, в котором линейные процессы размножения и гибели активных центров не могут вызывать самовоспламенения — иначе горючая смесь сразу воспламенилась бы по всему объему. Возбудить цепную реакцию в исходной смеси можно только, если в системе существует механизм нелинейного взаимодействия цепей, приводящий к прогрессирующему росту концентрации активных центров. Однако для его ввода в действие необходима пороговая критическая концентрация активных центров, введенная в смесь в начальный момент. В холодном пламени критическая концентрация обеспечивается диффузией активных центров вперед по ходу распространения пламени из зоны интенсивной химической реакции, где активных центров много. Именно диффузия приводит к смещению границ полуострова воспламенения в исходной горючей смеси, обеспечивая разгон химического превращения.

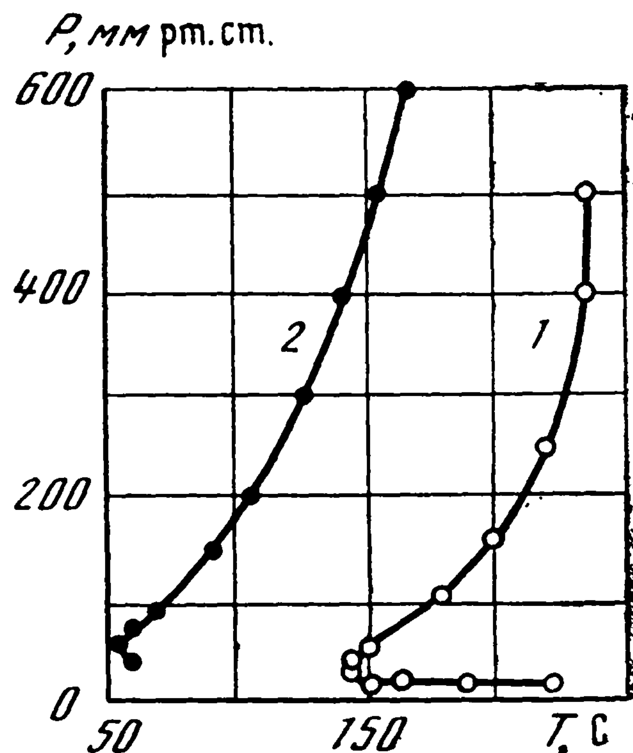


Рис. 1.34

Полуостров самовоспламенения (1) и граница области возникновения холодного пламени (2) в смеси сероуглерода с воздухом [109]

Эти представления были полностью подтверждены в работе В. Г. Воронкова и Н. Н. Семенова [109] по исследованию холодного пламени окисления сероуглерода. Опыты показали, что пламя в бедной смеси 0,03% CS_2+воздух распространяется при температурах, которые в среднем на 100° ниже температур самовоспламенения смеси при соответствующих давлениях — см. рис. 1.34.

Основным уравнением теории изотермического распространения пламени является уравнение диффузии промежуточного активного вещества в движущейся среде

$$u_n \frac{db}{dx} = D \frac{d^2b}{dx^2} + W_1(b) - W_2(b). \tag{4.57}$$

Это уравнение написано в системе координат, связанной с пламенем, слева ($x < 0$) — свежая смесь, справа ($x > 0$) — продукты реакции, b — концентрация активного центра, D — его коэффициент диффузии, W_1 — скорость размножения активных центров, W_2 — скорость их гибели вследствие обрыва цепей. Естественно, следует полагать, что при отсутствии активных центров ($b=0$) $W_1=W_2=0$.

Скорости размножения активных центров и их гибели зависят, помимо концентрации самих активных центров, от концентрации других компонент реагирующей смеси, диффундирующих в холодном пламени. Поэтому теоретическое рассмотрение холодных пламен, как правило, требует анализа системы уравнений диффузии для различных компонентов смеси.

Здесь мы ограничимся самым простым случаем автокаталитической цепной реакции с квадратичным разветвлением цепи и при недостатке в смеси одного из исходных горючих компонентов. К этой схеме может быть сведена при

использовании ряда упрощающих предположений кинетическая схема распространения пламени в смеси сероуглерода с кислородом [109].

Будем рассматривать два процесса:
разветвление цепи —



$$B+B+A_1 \rightarrow 3B+\ldots \quad (f), \qquad (4.58)$$

где A_1 — горючее вещество, находящееся в недостатке (фактически процесс квадратичного разветвления идет намного сложнее — через несколько элементарных актов, написанная реакция — суммарное представление разветвления и f — суммарная константа реакций), и объемная гибель активных центров —



$$B+A_2 \rightarrow \ldots \quad (g'), \qquad (4.59)$$

где A_2 — исходное вещество, находящееся в избытке (фактически g' может быть разностью между скоростями гибели активных центров и линейного разветвления).

Поскольку скорость разветвления цепи намного больше скорости гибели центров, можно полагать, что

$$b+a_1=a_0, \qquad (4.60)$$

где a_0 — начальная концентрация горючего вещества.

Для такой разветвленной реакции

$$W_1=fb^2(a_0-b), \qquad W_2=g'a_2b=gb \quad (g=\text{const}) \qquad (4.61)$$

и уравнение (4.42) принимает вид

$$u_n\frac{db}{dx}=D\frac{d^2b}{dx^2}+fb^2(a_0-b)-gb \qquad (4.62)$$

с граничными условиями

$$x=-\infty, \quad b=0, \quad x=+\infty, \quad b=b_f=\frac{a_0}{2}\left[1+\sqrt{1-\frac{4g}{fa_0^2}}\right], \qquad (4.63)$$

где конечное значение концентрации промежуточного вещества определяется из равновесия в продуктах сгорания $W_1(b_f)=W_2(b_f)$ *.

Переходя к переменной $z=b/b_f$ и вводя функцию $v=(D/fb_fa_0)^{1/2}dz/dx$, понизим порядок уравнения (4. 62):

$$\mu v=v\frac{dv}{dz}+z(z-1)\left[1-\frac{b_f}{a_0}(1+z)\right], \qquad \mu=\frac{u_n}{\sqrt{fDb_fa_0}}. \qquad (4.64)$$

Поскольку концентрации на $\pm\infty$ стремятся к постоянным значениям, граничными условиями уравнения (4. 64) являются

$$v=0 \text{ при } z=0, \qquad v=0 \text{ при } z=1. \qquad (4.65)$$

Будем искать решение уравнения (4. 64) в виде

$$v=z(1-z)\sqrt{b_f/2a_0} \qquad (4.66)$$

(граничные условия при этом удовлетворяются на обоих концах отрезка).

* Приводимое значение b_f отвечает устойчивой стационарной точке уравнения $db/dt=fb^2(a_0-b)-gb$.

Подставляя предполагаемое решение (4. 66) в уравнение (4. 64), можно убедиться, что оно удовлетворяется, если выполняется соотношение

$$\mu = \sqrt{\frac{2a_0}{b_f}}\left(\frac{3}{2}\frac{b_f}{a_0} - 1\right). \tag{4.67}$$

Таким образом, для скорости распространения холодного пламени получаем формулу

$$u_n = \sqrt{\frac{Df}{2}}\frac{a_0}{2}\left[3\sqrt{1-\frac{4g}{fa_0^2}} - 1\right] \tag{4.68}$$

или приближенно при малом значении параметра $4g/fa_0^2$

$$u_n \approx \sqrt{\frac{Df}{2}}\left(1 - \frac{3g}{fa_0^2}\right)a_0. \tag{4.69}$$

Эта формула была применена В. Г. Воронковым и Н. Н. Семеновым к обработке экспериментальных данных по распространению холодного пламени в бедной смеси сероуглерода с воздухом (0, 03% CS_2) (адиабатический разогрев в такой смеси составляет 15°, условие изотермичности процесса хорошо выполняется).

Из формулы (4. 68) видно, что скорость пламени существенно зависит от отношения констант гибели активных центров и разветвления цепи. Если это отношение $(g|f)$ растет, то скорость пламени уменьшается, и по достижении $g/f=2/9a_0^2$ становится равной нулю. Таким образом, в самой формуле (4. 68) заложены пределы распространения холодного пламени; гибель активных центров, естественно, способствует прекращению горения, разветвление цепи — интенсивному распространению пламени. Отметим, что скорость распространения на пределе горения обращается в нуль, в то время как в опытах по горению сероуглерода наблюдались ненулевые минимальные значения скорости. Это несоответствие объясняется приближенным характером теории, рассматривающей изменение концентрации только одного химического компонента вместо сложного процесса химического превращения с участием многих реагентов. Более полная теория, устраняющая указанное противоречие с опытом, излагается в § 5 главы 5.

Метод получения формулы для скорости распространения пламени, использованный в этом разделе, хотя и дает точное значение скорости (это точное решение уравнения), но оставляет открытым вопрос о единственности решения. Возникает вопрос: нельзя ли построить несколько режимов распространения холодного пламени, удовлетворяющих всем условиям?

Как уже говорилось выше, математическому исследованию вопроса о возможных волновых режимах распространения изотермической цепной химической реакции посвящена работа И. Г. Петровского, А. Н. Колмогорова, Н. С. Пискунова [107], в которой доказывается, что, вообще говоря, можно построить бесконечное число решений задачи, однако устойчивым из них является только одно, отвечающее минимально возможному значению скорости (см. главу 4). Этот факт имеет место, если суммарная скорость реакции $W_1(b)-W_2(b)$ положительна при $b>0$, обращается в нуль при $b=0$ и имеет в этой точке максимальную положительную производную по b. Но в рассмотренном выше случае производная скорости реакции при $b=0$ отрицательна, и решение задачи оказывается единственным [110], т. е. вопрос о скорости изотермического пламени при автокатализе второго порядка решается однозначно.

Отметим особенности теории распространения холодного пламени, отличающие ее от теории теплового распространения. Прежде всего различные свойства имеет функция источника (для уравнения теплопроводности — тепла, для уравнения диффузии — порождения и гибели активных частиц) в правой части уравнений (4. 25) и (4. 62). При тепловом распространении пламени химическая реакция сосредоточена в узкой зоне вблизи температуры горения, и в пламени можно выделить зону прогрева (без химической реакции), зону химической реакции, и в каждой зоне находить упрощенные решения основного уравнения. При диффузионном механизме распространения изотермического пламени выделить различные по своему физическому значению зоны внутри фронта пламени нельзя: цепная химическая реакция идет по всей толщине фронта.

Само распространение холодного пламени можно трактовать как непрерывное внесение затравки — через диффузию — в свежую смесь. Поэтому скорость пламени (см. работу И. Г. Петровского, А. Н. Колмогорова, Н. С. Пискунова [107]) задается локальной формой функции скорости производства активных центров вблизи границы холодного пламени со свежей смесью (при $b \to 0$) и не зависит от вида этой функции внутри фронта холодного пламени. При тепловом распространении пламени скорость, напротив, определяется интегралом от скорости тепловыделения по всей зоне химической реакции.

Подчеркнем, что чисто тепловой и чисто диффузионный механизмы распространения ламинарного пламени являются идеализированными предельными случаями реальных ситуаций. В действительности, передача тепла всегда сопровождается диффузией активных частиц (а большинство реакций в пламенах, по-видимому, цепные!), равно как верно и обратное утверждение, потому что цепные реакции обладают, как правило, большим тепловым эффектом. Кроме того, скорости элементарных стадий цепного превращения обладают существенными энергиями активации и, следовательно, сильной зависимостью от температуры. Изотермичность цепных реакций достигается лишь в случае сильного разбавления горючей смеси инертными газами.

Поэтому представляет большой интерес исследование горячих пламен с цепными реакциями. Приближенная аналитическая теория горячих цепных пламен предложена в работе [81].

Всегда ли существует плоское стационарное пламя? Устойчивость пламени

До сих пор, рассматривая ламинарное пламя, мы предполагали, что существует распространяющийся с постоянной скоростью плоский фронт пламени с устойчивой тепловой и диффузионной структурой. Этот факт не ставился под сомнение. Однако часто в опытах наблюдается распад плоского фронта пламени на отдельные очажки горения — образуются так называемые «ячеистые пламена»; например, факел пламени на горелке Бунзена трансформируется в пирамидальное пламя, иногда даже вращающееся вокруг своей оси, при распространении пламени в трубах часто возникает колеблющийся фронт горения и т. п. Эффекты эти часто связаны с внутренней неустойчивостью плоского ламинарного пламени, которая не позволяет ему сохраняться продолжительное время. Установлено несколько причин, по которым пламя оказывается неустойчивым. К неустойчивости пламени могут приводить процессы теплопроводности и диффузии, ответственные за структуру его фронта, и газодинамические возмущения в горючей смеси и продуктах сгорания. Роль теплодиффузионных процессов проявляется в их влиянии на мелкие возмущения, которые воздействуют на саму структуру фронта пламени, но не вызывают значительных газодинамических

возмущений. Газодинамические возмущения, напротив, имеют большой масштаб, намного превышающий теплодиффузионную ширину.

В 1934 г. Б. Льюис и Г. Эльбе [70], рассматривая изменение полной энтальпии внутри пламени (см. рис. 1. 28), пришли к заключению о том, что при коэффициенте температуропроводности $\varkappa$, большем коэффициента диффузии D, пламя должно быть неустойчивым. Свой вывод они объяснили тем, что при подобном соотношении между коэффициентами переноса в зоне подогрева существует максимум полной энтальпии — пламя «вобрало» в себя избыточную энергию, т. е. пришло в состояние, в котором, как правило, система оказывается неустойчивой.

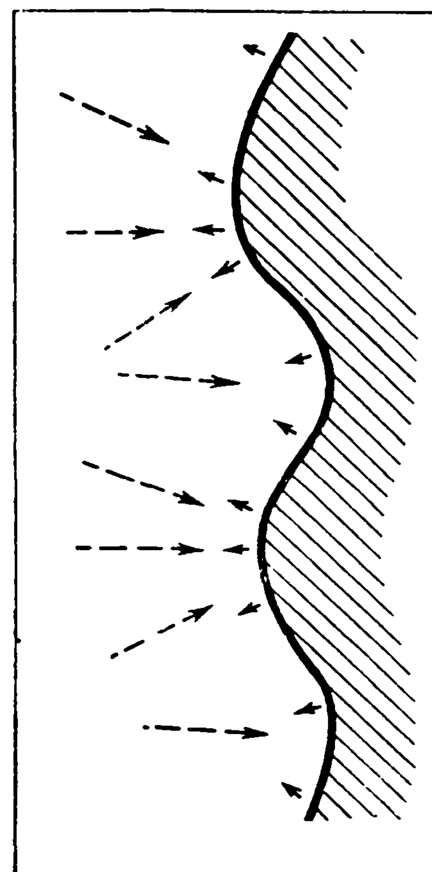


Рис. 1.35

К иллюстрации диффузионно-тепловой неустойчивости пламени при $D > \varkappa$ по отношению к искривлениям его фронта

Область продуктов горения заштрихована, сплошными стрелками показано направление тепловых потоков, пунктирными — диффузионных потоков

Дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования показали, однако, что вывод Льюиса и Эльбе не является исчерпывающим. При $\varkappa > D$ пламя может быть при определенных условиях неустойчивым (см. главу 4). Но имеется и неустойчивость другого типа, возникающая при противоположном соотношении между коэффициентами переноса. Почему она появляется, лучше всего пояснить на рисунке — см. рис. 1.35.

Рассмотрим искривленный фронт ламинарного пламени. Если исследовать влияние на искривление пламени одной теплопроводности, то можно убедиться, что теплопроводность должна уменьшать искривление пламени — приводить к его стабилизации. Действительно, выпуклые по отношению к холодной горючей смеси участки зоны химической реакции должны отдавать больше тепла, чем в плоском пламени: тепло от них передается не только вперед по направлению распространения пламени, но и в боковых направлениях. Вызываемое этим охлаждение зоны реакции приведет к отставанию вырвавшихся вперед участков пламени. Иная ситуация будет для вогнутых участков, где по тем же соображениям температура повысится, скорость реакции увеличится, и они с большей скоростью будут распространяться вперед по ходу распространения пламени. Таким образом, поверхность искривленного фронта пламени будет выравниваться. Иначе говоря, теплопроводность оказывает стабилизирующее действие на искривленное пламя.

К противоположному выводу можно прийти, если рассматривать диффузию лимитирующего реакцию горючего компонента. Выпуклые участки фронта находятся в более благоприятном для поставки горючего материала положении, чем другие участки фронта пламени, — они диффузией собирают горючее вещество с большего объема горючей смеси (см. пунктирные стрелки на рис. 1.35). Благодаря диффузии скорость реакции на выпуклых участках увеличится и искривления фронта тем самым еще больше возрастут. Диффузия, таким образом, оказывает дестабилизирующее действие. Окончательный ответ о диффузионно-тепловой устойчивости пламени зависит от соотношения между процессами диффузии и теплопроводности. При $\varkappa > D$ естественно ожидать существование плоского фронта пламени, а

при обратном соотношении уходящие вперед выпуклые языки пламени настолько обедняют смесь, остающуюся в промежутках между ними, что она становится негорючей, фронт пламени разбивается на отдельные несвязанные между собой выпуклые участки. Неустойчивость пламени при $\varkappa < D$ по отношению к искривлениям его фронта была установлена Я. Б. Зельдовичем [68]; количественный расчет этого явления сделан в работе [111].

Распад плоского фронта пламени на отдельные очаги горения наиболее наглядно прослеживается в экспериментах с горючими смесями, компоненты которых — горючее и окислитель — имеют резко отличающиеся молекулярные веса и, следовательно, резко различные коэффициенты молекулярного переноса. Примером такой горючей смеси является смесь водорода с бромом. Если в ней в недостатке находится легкий газ — водород, то реализуется условие, когда коэффициент диффузии лимитирующего скорость химической реакции компонента оказывается больше коэффициента температуропроводности смеси, который определяется теплопроводностью преобладающего, тяжелого компонента. В этом случае — в бедной водородом смеси — плоское пламя оказывается неустойчивым. В экспериментах, которые впервые проводил с бромо-водородными смесями В. И. Кокочашвили [112], наблюдается образование отдельных колпачков или очажков пламени с характерным размером ~ 1 см, которые движутся в горючей смеси так, что поверхность фронта горения не захватывает при этом всего сечения трубы. За колпачками тянутся суживающиеся светящиеся следы горючего газа длиной до 30—40 мм. Размер очажков, их форма, устойчивость зависят от вида пламени: например, для быстро горящих пламен очажки (ячейки) меньше, но они более устойчивы.

В случае, если в бромо-водородной смеси в недостатке тяжелый бром, наблюдается устойчивый плоский фронт пламени. Соотношение между диффузией и теплопроводностью при этом таково, что возмущения на фронте пламени сглаживаются.

Четкие опыты по определению влияния состава смеси на распад пламени были проведены В. П. Карповым [113], который изучал распространение сферического пламени в бомбе постоянного объема для разных горючих смесей и разных составов с помощью шлирен-киносъемки. Было показано, что для смесей водорода с воздухом при недостатке водорода поверхность пламени начинает быстро дробиться на отдельные ячейки, тот же эффект наблюдается для бутано-воздушных смесей, но уже с недостатком воздуха. В смесях же метан—воздух ячейки не образовывались. Иначе говоря, неустойчивость пламени была обнаружена в тех случаях, когда в недостатке оставалась компонента меньшего молекулярного веса (наиболее легко диффундирующая).

В связи с диффузионно-тепловой неустойчивостью ламинарного фронта пламени следует обратить внимание читателя на еще один, в принципе возможный механизм горения горючего газа, который был предложен в работе [68]. Можно представить себе сферический объем, заполненный продуктами сгорания, имеющий высокую температуру и покоящийся относительно газа; к поверхности объема диффузией подаются реагирующие компоненты, а продукты реакции также диффузией отводятся в объем окружающего холодного газа. Химическая реакция протекает в узком сферическом слое на поверхности «шарика» пламени, выделяющееся в реакции тепло теплопроводностью передается в холодные области горючей смеси. Из-за разности

в коэффициентах диффузии и температуропроводности температура внутри шарика может отличаться от термодинамической температуры горения.

Так, при горении горючих смесей с участием водорода соотношение между диффузией и теплопроводностью, как уже говорилось, резко сдвигается. Из-за большого коэффициента диффузии легкого водорода шарик пламени собирает горючее — водород — с большого объема, а тепло отдает малому объему. Поэтому достигается подъем температуры, намного превышающий теоретический по термодинамическому расчету, при котором полагается, что теплота реакции горючего, содержавшегося в определенном объеме, идет на нагревание всей массы продуктов горения, образовавшихся из смеси, находившейся в этом объеме.

Можно построить теоретическую модель стационарного сферического диффузионного горения (см. работы [114, 115]). Оказывается, однако, что полученное решение является абсолютно неустойчивым в диффузионно-тепловом смысле. Это не означает еще, что сферическое диффузионное горение перемешанной горючей смеси нельзя рассматривать как возможный режим горения, к которому переходит система после распада плоского ламинарного пламени. Стабилизирующую роль могут играть потери на излучение, которые не учитывались в [114, 115]. Кроме того, как показывают эксперименты, очаги горения движутся относительно горючей смеси и стабилизация достигается, по-видимому, за счет совместного действия газодинамических и диффузионно-тепловых факторов.

Подробный экспериментальный и теоретический материал по диффузионно-тепловой неустойчивости пламени можно найти в [116] и [114]. Правда, в [116] основной акцент сделан на избирательной диффузии — различной диффузионной способности компонент, участвующих в реакции, которая приводит к изменению состава в зоне реакции по сравнению с составом исходной смеси. Эффект избирательной диффузии также приводит к изменению скорости распространения пламени на искривленных участках его фронта, однако его влияние значительно слабее, чем влияние рассмотренного в этом разделе диффузионно-теплового фактора. Причина — в более сильной зависимости скорости реакции горения от температуры, чем от концентраций реагирующих веществ.

Обогащение горючей смеси в зоне реакции быстрее диффундирующей компонентой исследовалось экспериментально в водородо-кислородной смеси Клузиусом (K. Clusius) [117]. В этой работе часть обычного водорода заменялась на более тяжелый дейтерий. Химический анализ газа при ячеистом горении показал, что горючая смесь вдали от пламени обогащается медленно диффундирующим дейтерием.

В заключение обсуждения диффузионно-тепловых аспектов устойчивости ламинарного горения отметим, что гипотеза Льюиса—Эльбе о неустойчивости фронта пламени при избытке полной энтальпии правильно предсказывает возможность одномерной неустойчивости горения. Она приводит, в частности, к правильному результату (при соблюдении еще некоторых дополнительных условий) в случае, когда коэффициент диффузии горючего компонента в некоторой части зоны подогрева очень мал или обращается в нуль (т. е. $D \ll \varkappa$). Речь идет о стационарном послойном горении конденсированных взрывчатых веществ и порохов [118]. При их горении структура зоны прогрева усложняется: в нее входит зона прогрева конденсированного вещества (и там $D=0$) до температуры его разложения в газ и зона прогрева образующихся продуктов газификации. Зона прогрева в конденсированном веществе в этом случае играет роль аккумулятора тепла, в ней как раз и до-

8 Заказ № 1456

стигается максимум полной энтальпии. Взаимодействие этого аккумулятора тепла с зоной химической реакции в газе над поверхностью топлива (они связаны тепловыми потоками и потоками вещества) при определенных условиях приводит к прогрессирующему росту малых возмущений, т. е. к неустойчивости (см. [119]).

Другой причиной, вызывающей неустойчивость плоского фронта ламинарного пламени, являются дозвуковые газодинамические возмущения в горючей смеси в продуктах сгорания. В 1944 г. Л. Д. Ландау выполнил ставшее классическим исследование по теории горения [120]: он проанализировал устойчивость плоского фронта ламинарного пламени, рассматриваемого как газодинамический разрыв, к пространственным искривлениям, вызванным возмущениями движения холодной горючей смеси и продуктов сгорания. Анализ привел к парадоксальному выводу: ламинарное пламя всегда неустойчиво (гидродинамическая неустойчивость пламени). В то же время на практике часто наблюдается настоящее ламинарное пламя — на горелках, в камерах сгорания и т. п., области существования ламинарных пламен достаточно широки.

Противоречие между теорией и экспериментом объясняется тем, что в реальных условиях горения существует много факторов, стабилизирующих гидродинамическую неустойчивость ламинарного фронта пламени; это — диффузия и теплопроводность, вязкость горючего газа и продуктов сгорания, неоднородное поле скоростей перед фронтом пламени, кривизна фронта пламени и другие. Гидродинамическая неустойчивость пламени и стабилизирующее влияние различных газодинамических и диффузионно-тепловых факторов подробно рассматриваются в четвертой и шестой главах. Большое внимание этим вопросам уделено также в монографиях [116, 121].

Еще одной причиной, влияющей на устойчивость плоского пламени, является действие силы тяжести. Влияние ускорения на поверхность газодинамического разрыва в зависимости от направления ускорения может дополнительно стабилизировать или дестабилизировать пламя. Поэтому при проведении экспериментов с пламенем в вертикальных трубах распад сплошного фронта пламени на отдельные очажки при его распространении вверх происходит скорее, чем при распространении вниз; отличаются также и концентрационные пределы распространения пламени.

Влияние тейлоровской неустойчивости (неустойчивость в поле тяжести горизонтальной границы раздела между двумя жидкостями разной плотности, причем более тяжелая жидкость находится сверху) при распространении пламени тем сильнее, чем меньше скорость пламени, и поэтому этот эффект особенно ярко проявляется вблизи пределов распространения пламени [116].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 929 с.
2. *Eyring H.* — J. Chem. Phys., 1935, vol. 3, p. 107.
3. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакции. М.: ИЛ, 1948. 584 с.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1. 1162 с.; Т. 2. 916 с.
5. *Зельдович Я. Б.* Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс. — ЖФХ, 1938, т. 11, вып. 5, с. 685—687.
6. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 377 с.

7. *Кнорре Д. Г., Эмануэль Н. М.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.
8. *Зельдович Я. Б., Полярный А. И.* Расчет тепловых процессов при высокой температуре. М.: Бюро новой техники, 1947. 69 с.
9. *Зельдович Я. Б., Ривин М. А., Франк-Каменецкий Д. А.* Импульс реактивной силы пороховых ракет. М.: Оборонгиз, 1963. 190 с.
10. *Равич М. Б.* Упрощенная методика теплотехнических расчетов. М.: Наука, 1966. 415 с.
11. *Bodenstein M.* Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases. — Z. Phys. Chem., 1894, Bd. 13, N 1, S. 56—127; Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoff, 1897, Bd. 22, N 1, S. 1—22; Gasreactionen in der chemischen Kinetik, 1899, Bd. 29, N 2, S. 295—333.
12. *Семенов Н. Н.* Кинетика сложных гомогенных реакций. — ЖФХ, 1943, т. 17, № 4, с. 187.
13. *Васильев В. М., Вольперт А. И., Худяев С. И.* О методе квазистационарных концентраций для уравнений химической кинетики. — Журн. вычислит. мат. и мат. физики, 1973, т. 13, № 3, с. 683—697.
14. *Вольперт А. И., Худяев С. И.* Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975. 394 с.
15. *Семенов Н. Н.* Цепные реакции. Л.: Госхимиздат, 1934. 555 с.
16. *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 350 с.
17. *Бенсон С.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964. 603 с.
18. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
19. *Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А.* Окисление азота при горении. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 145 с.
20. *Карлов Н. В., Прохоров А. М.* Лазерное разделение изотопов. — УФН, 1976, т. 118, вып. 4, с. 583—609.
21. *Sarofim A. F., Pohl J. A.* Kinetics of nitric oxide formation in premixed laminar flames. — In: 14th Symp. Combust. N. Y.: Combust. Inst., 1972, p. 739—754.
22. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. М.: ИЛ, 1948. 447 с.; 2-е изд. М.: Мир, 1968, 592 с.
23. *Kowalsky A. A.* Die Verbrennungskinetik von Wasserstoff. — Phys. Z. Sow., 1933, Bd. 4, N 5/6, S. 723—734.
24. *Эмануэль Н. М.* Кинетика медленной реакции окисления сероводорода. — ЖФХ, 1940, т. 14, вып. 7, с. 863—876.
25. *Кондратьев В. Н.* Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944. 80 с.
26. *Кондратьева Е. И., Кондратьев В. Н.* Каталитическая рекомбинация активных центров в применении к измерению их концентрации в зоне реакции. — ЖФХ, 1946, т. 20, вып. 11, с. 1239—1247.
27. *Панфилов В. Н., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В.* Обнаружение атомов водорода в разреженном пламени водорода методом ЭПР. — Кинетика и катализ, 1960, т. 1, вып. 2, с. 333—336.
28. *Балахнин В. П., Гершензон Ю. М., Кондратьев В. Н., Налбандян А. Б.* Измерение концентраций атомарных кислорода и водорода в разреженном пламени водорода методом ЭПР. — Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 4, с. 883—885.
29. *Балахнин В. П., Гершензон Ю. М., Кондратьев В. Н., Налбандян А. Б.* Обнаружение свободного гидроксила в разреженном пламени водорода методом ЭПР. — Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 5, с. 1142—1144.
30. *Diamy A. M., Ben-Aim R. I.* The explosion limits of H_2—O_2 mixtures. — Combust. and Flame, 1970, vol. 15, N 2, p. 207—209.
31. *Налбандян А. Б., Воеводский В. В.* Механизм окисления и горения водорода. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. 180 с.
32. *Полторак В. А., Воеводский В. В.* Экспериментальное изучение медленной реакции окисления водорода и третьего предела воспламенения. — ЖФХ, 1950, т. 24, вып. 3, с. 299—310.
33. *Кондратьев В. Н.* Кинетика химических газовых реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 688 с.
34. *Djeu N., Piloff H. S., Searles S. K.* Determination of optical gain for CO transitions in a CS_2—O_2 flame by oscillation-range measurements. — Appl. Phys. Lett., 1971, vol. 18, N 12, p. 538—540.
35. *Wiswall C. E., Ames D. P., Menne T. J.* Chemical laser device bibliography. — IEEE-J. Quant. Electron., 1973, vol. 9, N 1, p. 181—188.

36. *Jeffers W. Q., Ageno H. Y., Wiswall C. E.* CO chain-reaction chemical laser. I. Experimental. — J. Appl. Phys., 1976, vol. 46, p. 2509—2519.
37. *Дудкин В. А., Либрович В. Б., Рухин В. Б.* Исследование химического СО-лазера на основе сероуглеродного пламени. — В кн.: Кинетика химических реакций. Черноголовка, 1977, с. 13—15.
38. *Тодес О. М.* Теория теплового взрыва. I. Тепловой взрыв реакций «нулевого» порядка. — ЖФХ, 1939, т. 13, вып. 7, с. 868—879.
39. *Франк-Каменецкий Д. А.* Распределение температур в реакционном сосуде и стационарная теория теплового взрыва. — ЖФХ, 1939, т. 13, вып. 6, с. 738—755.
40. *Вант-Гофф Я. Г.* Очерки по химической динамике. Л.: ОНТИ, 1936. 178 с.
41. *Taffanel.* Sur la combustion des mèlanges gazeux et les vitesses de reaction. — Compt. rend., 1913, vol. 157, N 17, p. 714—717; 1914, vol. 158, N 1, p. 42—45.
42. *Taffanel, Le Floch.* Sur la combustion des mèlanges gazeux et les retards à l'inflammation. — Compt. rend., 1913, vol. 156, N 20, p. 1544—1546; Sur la combustion des mèlanges gazeux et les temperatures d'inflammation, 1913, vol. 157, N 11, p. 469—471; Sur la combustion des mèlanges gaseux, N 15, p. 595—597.
43. *Jouguet J.* Mècanique des Explosifs. Paris: O. Doin, 1917.
44. *Nernst W.* Zur Anwendung des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes. — Z. Electrochem., 1918, Bd. 24, N 21—22, S. 335—336.
45. *Семенов Н. Н.* К теории процессов горения. Сообщ. 1. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1928, т. 60, № 3, с. 247—250.
46. *Semenoff N. N.* Zur Theorie des Verbrennungsprozesses. — Z. Phys., 1928, vol. 48, N 8, S. 571—582.
47. *Inge L. D., Semenoff N. N., Walther A. F.* — Z. Phys., 1925, Bd. 32, S. 373.
48. *Апин А. Я., Тодес О. М., Харитон Ю. Б.* Термическое разложение и вспышка паров метилнитрата. — ЖФХ, 1936, т. 8, № 6, с. 866—880.
49. *Thom R.* Stabilité structurelle et morphogénese. Reading (Mass.): Benjamin, 1972. 362 p.
50. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Изд-во АН СССР, 1947; 2-е изд. М.: Наука, 1967. 491 с.
51. *Adler J., Enig J.* — Combust. and Flame, 1964, vol. 8, № 2, p. 97—103.
52. *Bodenstein M., Wolgast K.* — Z. phys. Chem., 1907, Bd. 61, S. 722.
53. *Арис Р.* Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967. 328 с.
54. *Вольтер Б. В., Сальников И. Е.* Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1972. 190 с.
55. *Зельдович Я. Б.* К теории теплонапряженности протекания экзотермической реакции в струе. I. — ЖТФ, 1941, т. 11, № 6, с. 493—500.
56. *Longwell J. P., Weiss M. A.* High temperature reaction rates in hydrocarbon combustion. — Ind. Eng. Chem., 1955, vol. 47, N 8, p. 1634—1643.
57. *Schmitz R. A., Grosboll M. P.* Homogeneous combustor stability. — Combust. and Flame, 1965, vol. 9, N 3, p. 339—342.
58. *Hottel H. C., Williams G. C., Baker M. L.* Combustion studies in a stirred reactor. — In: 6th Symp. Combust. N. Y.: Reinhold, 1956, p. 398—411.
59. *Clarke A. E., Harrison A. J., Otgers J.* Combustion stability in a spherical combustor. — In: 7th Symp. Combust. L.: Butterworths, 1959, p. 664—673.
60. *Hottel H. C., Williams G. C., Nerheim N. M., Schneider G. R.* Kinetic studies in stirred reactors: combustion of carbon monoxide and propane. — In: 10th Symp. Combust. Pittsburgh: Combust. Inst., 1965, p. 111—121.
61. *Зельдович Я. Б., Зысин Ю. А.* К теории теплонапряженности протекания химической реакции в струе. II. Учет теплоотдачи в ходе реакции. — ЖТФ, 1941, т. 11, № 6, с. 501—508.
62. *Иоффе И. И., Письмен Л. М.* Инженерная химия гетерогенного катализа. М.: Химия, 1965. 456 с.
63. *Жаботинский А. М.* Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 178 с.
64. *Боресков Г. К., Слинько М. Г.* Основные принципы моделирования и оптимизации химических реакторов. — Хим. пром-сть, 1964, № 1, с. 22—29.
65. *Кафаров В. В.* Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1968. 379 с.
66. *Махвиладзе Г. М., Мышенков В. И.* О тепловом влиянии электрического поля на распространение пламени и стационарные режимы гомогенного химического реактора. — В кн.: Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977, с. 114—117.
67. *Михельсон В. А.* О нормальной скорости воспламенения гремучих газовых смесей. — Собр. соч. М.: Новый агроном, 1930, т. 1.
68. *Зельдович Я. Б.* Теория горения и детонации газов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944. 71 с.

69. *Зельдович Я. Б., Воеводский В. В.* Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М.: ММИ, 1947. 294 с.
70. *Lewis B., Elbe G.* On the theory of flame propagation. — J. Chem. Phys., 1934, vol. 2, N 8, p. 537—546.
71. *Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.* К теории равномерного распространения пламени. — Докл. АН СССР, 1938, т. 19, с. 693—698.
72. *Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.* Теория теплового распространения пламени. — ЖФХ, 1938, т. 12, вып. 1, с. 100—105.
73. *Зельдович Я. Б.* К теории распространения пламени. — ЖФХ, 1948, т. 22, вып. 1, с. 27—49.
74. *Mallard E., Le Chatelier H. L.* — Compt. rend., 1881, vol. 93, p. 145.
75. *Jouguet E.* Sur la propagation des deflagrations dans les mélanges. — Compt. rend., 1913, vol. 156, N 11, p. 872—875; Sur la cèlèritè des déflagrations. — 1919, vol. 168, N 16, p. 820—822.
76. *Nusselt W.*—Z. Ver. dtsch. Ing., 1915, Bd. 59, S. 872.
77. *Daniell P.* The theory of flame motion. — Proc. Roy. Soc., 1930, vol. 126A, N 802, p. 393—405.
78. *Беляев А. Ф.* О горении нитрогликоля. — ЖФХ, 1940, т. 14, вып. 1, с. 1009—1025.
79. *Зельдович Я. Б., Семенов Н. Н.* Кинетика химических реакций в пламени. I, II. — ЖЭТФ, 1940, т. 10, вып. 9/10, с. 1116—1136.
80. *Зельдович Я. Б., Семенов Н. Н.* Кинетика химических реакций в пламенах. III. — ЖЭТФ, 1940, т. 10, вып. 12, с. 1427—1441.
81. *Зельдович Я. Б.* Цепные реакции в горячих пламенах — приближенная теория скорости пламени. — Кинетика и катализ, 1961, т. 2, № 3, с. 305—318.
82. *Passauer.* Verbrennungsgeschwindigkeit und Verbrennungstemperatur bei Vorwärmung von Gas und Luft. — Gas und Wasserfach., 1930, Bd. 73, N 14, S. 313—319.
83. *Хитрин Л. Н.* Экспериментальное влияние давления на нормальную скорость распространения пламени. — ЖТФ, 1937, т. 7, № 1, с. 30—42.
84. *Барский Г. А., Зельдович Я. Б.* Кинетика горения окиси углерода. — ЖФХ, 1951, т. 25, № 5, с. 523—538.
85. *Dugger G.* — Nat. Com. Aer., 1950, Techn. Note, N 2170.
86. *Иноземцев Н. Н.* Исследование нормальной скорости распространения пламени углеводородных топлив. — Изв. вузов. Авиац. техника, 1958, № 4, с. 72—80.
87. *Апин А. Я.* О медленном разложении и вспышке некоторых взрывчатых веществ: Канд. дис., Л., 1935.
88. *Дроздов Н. П., Зельдович Я. Б.* Диффузионные явления у пределов распространения пламени. Экспериментальное исследование флегматизации взрывчатых смесей окиси углерода. — ЖФХ, 1943, т. 17, вып. 3, с. 134—144.
89. *Кокочашвили В. И.* Диссертация. ИХФ АН СССР — Тбилисский ун-т, 1942.
90. *Басевич В. Я., Когарко С. М.* Промотирование горения. — ФГВ, 1969, т. 5, № 1, с. 99—105.
91 *Чередниченко В. М., Поспелова И. Н., Пшежецкий С. Я.* Влияние озона на скорость горения углеводородов. — ЖФХ, 1958, т. 32, вып. 12, с. 2673—2678.
92. *Барский Г. А., Зельдович Я. Б.* Теплонапряженность химической реакции в пламени. — Науч.-техн. бюл. ИХФ АН СССР, 1941.
93. *Хзмалян Д. М., Каган Я. А.* Теория горения и топочные устройства. М.: Энергия, 1976. 487 с.
94. *Зельдович Я. Б.* Теория предела распространения тихого пламени. — ЖЭТФ, 1941, т. 11, вып. 1, с. 159—168.
95. *Spalding D. B.* A theory of inflammability limits and flame-quenching. — Proc. Roy. Soc. L., 1957, vol. A 240, N 1220, p. 83—100.
96. *Zeldovich Y. B., Barenblatt G. I.* Theory of flame propagation. — Combust. and Flame, 1959, vol. 3, p. 61—74.
97. *Шаулов Ю. Х.* Исследование распространения пламени через пористые среды. Баку: Изд-во АН АзССР, 1954. 96 с.
98. *Levy A.* An optical study of flammability of fluids. — Proc. Roy. Soc. L., 1965, vol. A 283, N 1392, p. 134—145.
99. *Ловачев Л. А.* Теория пределов распространения пламени в газах. — Докл. АН СССР, 1970, т. 193, № 3, с. 634—637.
100. *Баратов А. Н.* Концентрационные пределы воспламенения (распространения пламени). Состояние вопроса. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 286—288.
101. *Бабкин В. С., Бадалян А. М., Никулин В. В.* Влияние гравитационной конвекции на пределы распространения пламени. — В кн.: Горение гетерогенных и газовых систем. Черноголовка, 1977, с. 39—41.

102. *Андреев К. К.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966. 346 с.
103. *Кондриков Б. Н.* Об устойчивости горения взрывчатых веществ. — ФГВ, 1969, т. 5, № 1, с. 51—60.
104. *Максимов Э. И., Мержанов А. Г., Шкиро В. М.* Безгазовые составы как простейшая модель горения нелетучих конденсированных систем. — ФГВ, 1965, т. 1, № 4, с. 24—30.
105. *Buckmaster J.* The quenching of deflagration waves. — Combust. and Flame, 1976, vol. 26, N 2, p. 151—162.
106. *Joulin G., Clavin P.* Asymptotic analysis of conditions of extinctions for laminar flames. — Acta astronaut., 1976, vol. 3, N3/4, p. 223—240.
107. *Колмогоров А. Н., Петровский И. Г., Пискунов Н. С.* Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием вещества, и его применение к одной биологической проблеме. — Бюл. МГУ, 1937, т. 1, сер. А, вып. Б.
108. *Соколик А. С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 427 с.
109. *Воронков В. Г., Семенов Н. Н.* Распространение холодного пламени в горючих смесях, содержащих 0,03% сероуглерода. — ЖФХ, 1939, т. 13, вып. 12, с. 1695—1727.
110. *Канель Я. И.* О стабилизации решений задачи Коши для уравнений, встречающихся в теории горения. — Мат. сб., 1962, т. 59 (101), с. 245—288.
111. *Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б., Истратов А. Г.* О диффузионно-тепловой устойчивости ламинарного пламени. — ПМТФ, 1962, № 4, с. 21—26.
112. *Кокочашвили В. И.* — Особенности горения смесей водорода с бромом. — ЖФХ, 1951, т. 25, вып. 4, с. 445—453.
113. *Карпов В. П.* Ячеистая структура пламени в условиях бомбы постоянного объема и ее связь с вибрационным горением. — ФГВ, 1965, № 3, с. 68—74.
114. *Истратов А. Г., Либрович В. Б.* Устойчивость пламен.: Обзор. М.: ВИНИТИ, 1966. 67 с. (Сер. Итоги науки, Гидромеханика).
115. *Селезнева И. К.* Сферически симметричный оптический разряд как аналог диффузионного горения в смеси горючих газов. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 396—400.
116. *Маркштейн Дж. Г., Генош Г., Патнэм А. А.* Нестационарное распространение пламени. М.: Мир, 1968. 437 с.
117. *Clusius K.* Die Verwendung von Deuterium und «Flammenfärbern» zur Aufklärung des Mechanismus des Wasserstoffverbrennung in der Nähe der unteren Zündgrenze. — Chimia, 1950, Bd. 4, N 7, S. 151—154.
118. *Зельдович Я. Б.* К теории горения порохов и взрывчатых веществ. — ЖЭТФ, 1942, т. 12, вып. 11/12, с. 498—525.
119. *Зельдович Я. Б., Лейпунский О. И., Либрович В. Б.* Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975. 131 с.
120. *Ландау Л. Д.* К теории медленного горения. — ЖЭТФ, 1944, т. 14, вып. 6, с.240 — 245.
121. *Щелкин К. И., Трошин Я. К.* Газодинамика горения. М.: Изд-во АН СССР, 1963, 256 с.

Глава 2 СТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

§ 1. Основные представления теории

Рассмотренная в § 2 главы 1 нестационарная теория теплового взрыва качественно передает основные черты явления: существование критических условий стационарного протекания химической реакции, наличие двух возможных стационарных режимов — устойчивого и неустойчивого. Эта теория качественно правильно учитывает влияние на наступление взрыва давления, температуры стенок и т. п. Однако предположение теории Н. Н. Семенова о равномерном распределении температуры реагирующей смеси по всему объему сосуда требует интенсивной естественной конвекции газа или принудительного перемешивания, что далеко не всегда реализуется; для твердых реагирующих веществ это предположение вообще неприменимо. Далее, входящий в теорию Н. Н. Семенова коэффициент теплопередачи представляет собой достаточно неопределенную величину, зависящую от движения газа в сосуде; расчет этой величины сам по себе представляет трудную задачу. Поэтому сравнение теории Н. Н. Семенова с экспериментом может носить лишь качественный характер.

В § 2 главы 1 теория Н. Н. Семенова излагалась «буквально», т. е. выяснялись условия, при которых эта теория строго правильна. При этом пришлось наложить ограничения, которых не имел в виду сам автор теории и которые не принимаются в большинстве случаев при ее изложении.

Возможен и целесообразен другой подход, когда теория Н. Н. Семенова трактуется расширительно, т. е. считается, что рассматриваемые в ней величины — скорость реакции $W(T)$, скорость теплоотвода, температура реагирующего вещества T — суть некоторые средние по всей массе этого вещества величины. В большинстве случаев применяется именно такой подход.

Разумеется, характер делаемых при этом приближений полностью может прояснить только точная теория. Лишь детально изучив распределение температуры, можно найти закон применяемого при таком подходе усреднения, выяснив ошибку при замене $\overline{W(T)}$ на $W(\bar{T})$ (черта означает усреднение по объему сосуда) в области, где существенна нелинейность, или находя способ осреднения, который сделает теорию точной. Как будет показано ниже, качественной ошибки при этом не происходит, если интересоваться только условиями наступления теплового взрыва, т. е. оставаться в рамках стационарной теории теплового взрыва. Заметим, однако, что если реально происходит воспламенение, то в наиболее горячей точке появляется очаг горения и возникает распространение пламени от этого очага; описание такого процесса в рамках стационарной теории теплового взрыва, естественно, невозможно. Эти вопросы мы будем изучать в третьей главе.

Стационарная теория теплового взрыва Д. А. Франк-Каменецкого [1, 2], к изложению которой мы сейчас переходим, основана на предположении, что горючая смесь неподвижна, тепловые потоки определяются теплопроводностью реагирующего вещества и пропорциональны градиенту температуры и химическая реакция протекает по объему сосуда неравномерно. Относительно температуры стенок реакционного сосуда используется то же предположение, что и в теории Н. Н. Семенова — температура принимается постоянной (физический смысл его состоит в бесконечной теплопроводности материала стенок). Состав смеси считается неизменным, таким же, каким он был до начала реакции, хотя очевидно, что по мере ее протекания он должен изменяться (об этом допущении речь еще будет идти дальше). Тепловой взрыв в рамках этой теории рассматривается как наступление невозможности существования стационарного протекания реакции в сосуде, при котором тепловыделение полностью компенсируется теплоотводом в стенки.

При изложении теории Н. Н. Семенова в предыдущей главе говорилось о том, что рассмотрение стационарного режима протекания в сосуде экзотермической химической реакции вблизи предела взрыва и пренебрежение при этом выгоранием реагирующего вещества допустимо только, если изучать тепловой взрыв как промежуточную асимптотику более общей нестационарной постановки задачи. В стационарной теории Д. А. Франк-Каменецкого понятие промежуточной асимптотики также имеет фундаментальное значение, но при определении условий ее реализации нужно иметь в виду также неравномерное распределение температуры по объему реакционного сосуда.

Рассмотрим для простоты изложения случай, когда скорость химической реакции определяется только температурой T и концентрацией a одного реагирующего компонента. Основными уравнениями задачи при этом являются уравнение сохранения энергии и уравнение баланса массы этого реагирующего компонента, которые в предположении постоянства плотности ρ, теплоемкости c и коэффициентов температуропроводности $\varkappa$ и диффузии D записываются в виде

$$\frac{\partial T}{\partial t}=\varkappa\Delta T+\frac{Q}{\rho c}\frac{1}{\rho\tau_r}W(a,\ T),\qquad \frac{\partial a}{\partial t}=D\Delta a-\frac{1}{\rho\tau_r}W(a,\ T). \tag{1.1}$$

Здесь Q — тепловой эффект реакции на единицу массы реагирующего вещества, τ_r — величина размерности времени — некоторое характерное время химической реакции.

Граничными условиями для системы (1. 1) служат постоянство температуры на стенках сосуда

$$T=T_0 \quad \text{на} \quad S, \tag{1.2}$$

где S — поверхность стенок сосуда, и непроницаемость стенок для реагирующего вещества

$$\frac{\partial a}{\partial n}=0 \quad \text{на} \quad S. \tag{1.3}$$

В качестве начальных условий примем постоянство концентрации реагирующего компонента и температуры по всему объему сосуда

$$a=a_0,\quad T=T_0 \quad \text{при} \quad t=0. \tag{1.4}$$

Многие реальные системы характеризуются тем, что для них собственное время реакции τ_r велико по сравнению с временем диффузионной релакса-

ции $\tau_1 = r_0^2/D$ (r_0 — характерный размер сосуда), и в то же время реакция является сильно экзотермической. Поэтому для таких реакций следует развивать асимптотическую теорию, отвечающую асимптотике $\tau_r \to \infty$, $Q \to \infty$ и конечному Q/τ_r. Если τ_r достаточно велико по сравнению с τ_1, то можно выбрать достаточно малый промежуток времени $t < \tau_r$ так, чтобы изменение концентрации, связанное с реакцией, было бы мало. Тогда во втором уравнении можно пренебречь членом $(1/\tau_r) W(a, T)$. Получившееся уравнение

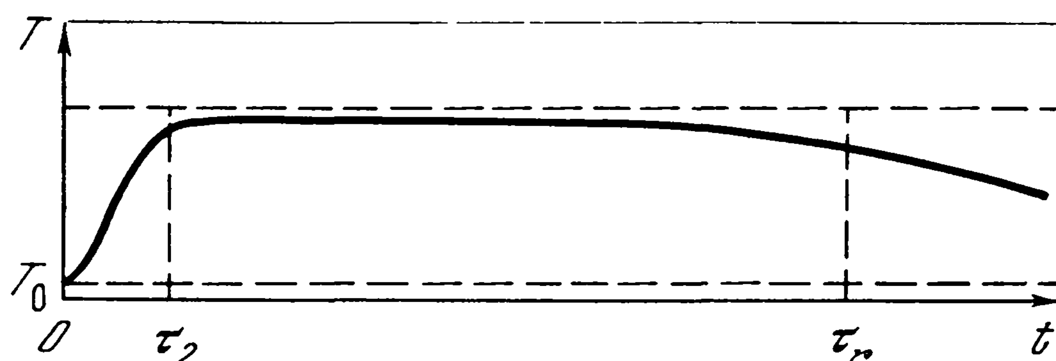


Рис. 2.1

Временна́я зависимость температуры в фиксированной точке сосуда (случай существования стационарного решения)

имеет тривиальное единственное решение, удовлетворяющее граничному условию (1. 3) и начальному условию (1. 4):

$$a = a_0 = \text{const}. \tag{1. 5}$$

Это постоянное значение концентрации мы можем теперь подставить в первое уравнение (1. 1). При $t < \tau_r$ задача сводится, таким образом, к рассмотрению одного уравнения теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \varkappa \Delta T + \frac{Q}{\rho c} \frac{1}{\tau_r} W(a_0, T). \tag{1.6}$$

При достаточно больших временах после начала процесса $t \gg \tau_2$, где $\tau_2 = r_0^2/\varkappa$ — характерное время релаксации температуры в сосуде, решение уравнения (1. 6) будет близко к стационарному, если только это стационарное решение существует. Тогда при достаточно больших τ_r, т. е. достаточно малых скоростях выгорания, существует промежуток времени $\tau_2 < t < \tau_r$, в течение которого температура с хорошим приближением удовлетворяет стационарному уравнению теплопроводности с тепловыделением

$$\varkappa \Delta T + \frac{Q}{\rho c} \frac{1}{\tau_r} W(a_0, T) = 0. \tag{1.7}$$

Как видно, распределение температуры, удовлетворяющее этому уравнению при больших Q, является промежуточно-асимптотическим, справедливым на промежутке времени, когда уже произошло выравнивание температуры вследствие теплопроводности, но еще не влияет выгорание горючего вещества.

Если следить за изменением температуры со временем в какой-либо точке сосуда (например, в его центре), то при существовании такой промежуточной асимптотики эту зависимость можно графически представить в виде, изображенном на рис. 2.1.

Как уже говорилось в § 2 главы 1, физическими причинами, обусловливающими выход температурного режима на стационарную промежуточную асимптотику, являются большая энергия активации химической реакции и высокая теплотворная способность реагирующего вещества, благодаря которым обеспечивается достаточно быстрый переход от начального температурного распределения к стационарному (малое τ_2) и малое выгорание реагента на пределе взрыва в течение достаточно длительного промежутка времени (большое $\tau_r > \tau_2$).

Как следует из сказанного выше, в промежуточно-асимптотической теории теплового взрыва в неподвижном газе следует рассматривать единственное уравнение теплопроводности с источником тепла

$$\lambda\Delta T+QW(T)=0. \tag{1.8}$$

Здесь $W(T)=W(a_0, T)/\tau_r$, коэффициент теплопроводности $\lambda=\varkappa\rho c$ полагается постоянным.

Граничные условия для уравнения (1.8) на границе сосуда имеют вид

$$T=T_0. \tag{1.9}$$

Таким образом, задача сводится к решению задачи Дирихле для нелинейного уравнения (1.8) и, главным образом, к выяснению условий его существования.

§ 2. Условия теплового взрыва

Для сосуда произвольной формы эффективное аналитическое решение сформулированной задачи получить не удается. Однако для симметричных реакционных сосудов некоторой предельной формы (сферического, бесконечного цилиндра и бесконечного плоского — между двумя бесконечными параллельными плоскостями) аналитическое исследование оказывается доступным. Это аналитическое исследование приводит к показательным результатам, позволяющим вполне прояснить ситуацию и в более общем случае.

Рассмотрим симметричные сосуды и химические реакции, скорость которых зависит от температуры по закону Аррениуса

$$W(T)=k(T)\exp(-E^*/RT). \tag{2.1}$$

Используем для функции $W(T)$ преобразование Д. А. Франк-Каменецкого, а температурную зависимость предэкспоненциального множителя учтем, подправив энергию активации химической реакции (см. гл. 1).

В дальнейшем будем пользоваться безразмерной температурой, а пространственную координату относить к характерной длине l, связанной со скоростью химической реакции:

$$\theta=\frac{E(T-T_0)}{RT_0^2}, \qquad l=\left(\frac{2RT_0^2\lambda}{QEk_0}e^{E/RT_0}\right)^{1/2}, \tag{2.2}$$

где $k_0=k(T_0)$, $E=E^*+\Delta E$ — эффективное значение энергии активации, ΔE — поправка, учитывающая температурную зависимость преэкспоненциального множителя (также исправленного с учетом ΔE).

Тогда для симметричных сосудов уравнение (1.8), написанное в безразмерных переменных, примет следующий вид:

$$\frac{1}{\xi^\nu}\frac{d}{d\xi}\xi^\nu\frac{d\theta}{d\xi}+2e^\theta=0. \tag{2.3}$$

Здесь $\xi=r/l$ — пространственная координата, отсчитываемая от центра сосуда; $\nu=0, 1, 2$ соответственно для плоского, цилиндрического и сферического сосудов.

Граничные условия имеют вид

$$\theta=0 \quad \text{при } \xi=\xi_0=r_0/l. \tag{2.4}$$

В силу симметрии решения относительно центра, линии или плоскости симметрии сосуда (уравнение и граничные условия инвариантны относи-

тельно преобразования $\xi \to -\xi$) и отсутствия притока тепла в центре сосуда можно при решении задачи пользоваться условием

$$\xi = 0, \qquad \frac{d\theta}{d\xi} = 0. \qquad (2.5)$$

Вместо непосредственного решения краевой задачи с условиями (2. 4), (2. 5) можно решать для уравнения (2. 3) обычную начальную задачу с условиями (2. 5) и $\theta = \theta_c$ при $\xi = 0$. Подбирая θ_c, можно удовлетворить условию (2. 4).

Из постановки задачи в безразмерных переменных видно, что характер решения и условие его существования зависят лишь от одного параметра — безразмерного радиуса сосуда ξ_0 (параметр ν определяет геометрию). Естественно ожидать, что при малых ξ_0, когда велик теплоотвод в стенки сосуда, решение существует, а при больших ξ_0, когда условия приближаются к адиабатическим, — решения нет. Существует критическое значение ξ_*, разделяющее области существования и несуществования решения. Конкретное значение для ξ_* может быть найдено в результате полного решения задачи — это будет сделано далее для сосудов разной геометрии, но уже из самой формулировки задачи и структуры безразмерных переменных видна зависимость критического размера сосуда (в физических размерных единицах) от давления, температуры, порядка химической реакции, энергии активации и других параметров.

Действительно, критическое значение ξ_* определяет критический размер сосуда r_0 согласно второму соотношению в (2. 2) в виде

$$r_0 = \xi_* \left(\frac{2RT_0^2 \lambda}{QEk_0} e^{E/RT_0} \right)^{1/2}. \qquad (2.6)$$

Это соотношение позволяет также при заданном размере сосуда определять критическую температуру, при заданных r_0 и T_0 — критическое давление и т. д.

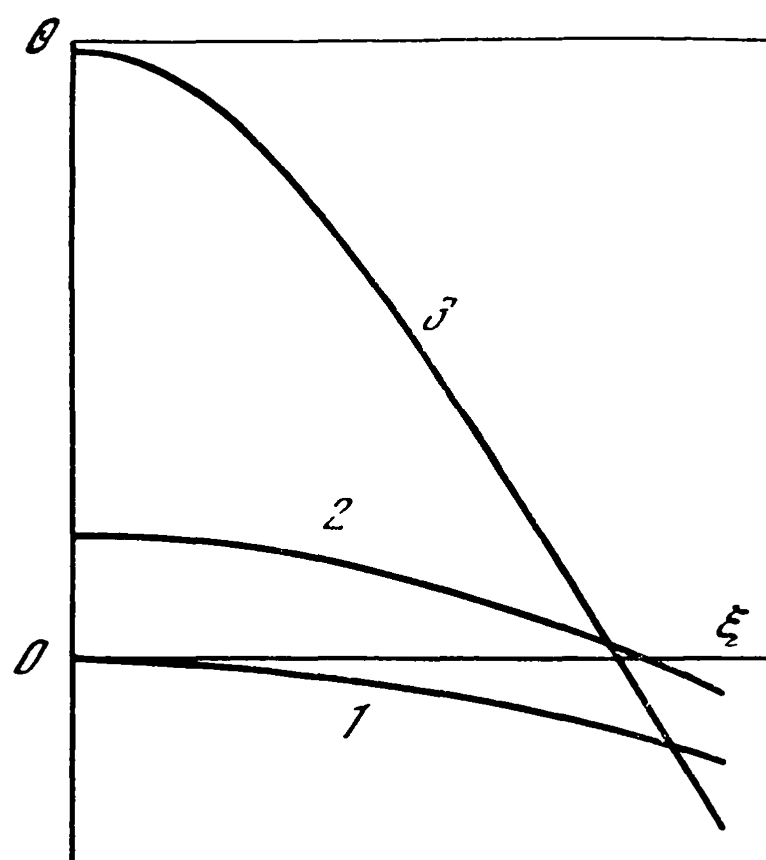
Следует также обратить внимание на то, что при выполненном выше приведении задачи к безразмерному виду из нее выпала температура стенок сосуда T_0 — она вошла в качестве масштабного параметра в определение безразмерной пространственной координаты (через l). Это явилось следствием использования разложения Д. А. Франк-Каменецкого для скорости химической реакции; если его не использовать, то в задаче появляется еще один безразмерный параметр E/RT_0, характеризующий влияние температуры стенок.

Как легко убедиться непосредственной подстановкой, уравнение (2. 3) и граничное условие (2. 5) инвариантны относительно некоторой однопараметрической группы преобразований. Действительно, пусть $\theta^0(\xi)$ — некоторое частное решение уравнения (2. 3), удовлетворяющее условию (2. 5). Тогда при любом постоянном δ

$$\theta(\xi, \delta) = \delta + \theta^0(\xi e^{\delta/2}) \qquad (2.7)$$

также удовлетворяет уравнению (2. 3) и условию (2. 5). Пользуясь группой (2. 7), можно по одному решению $\theta^0(\xi)$, найденному аналитически или численно, построить всю совокупность решений с различными θ_c.

Рис. 2.2 приведен для иллюстрации того, как действует группа преобразований (2. 7). Кривая *1* соответствует исходному частному решению $\theta^0(\xi)$, кривые *2* и *3* — решениям, получающимся из исходного после преобразования с положительным δ (для кривой *3* δ больше, чем для кривой *2*). При этом



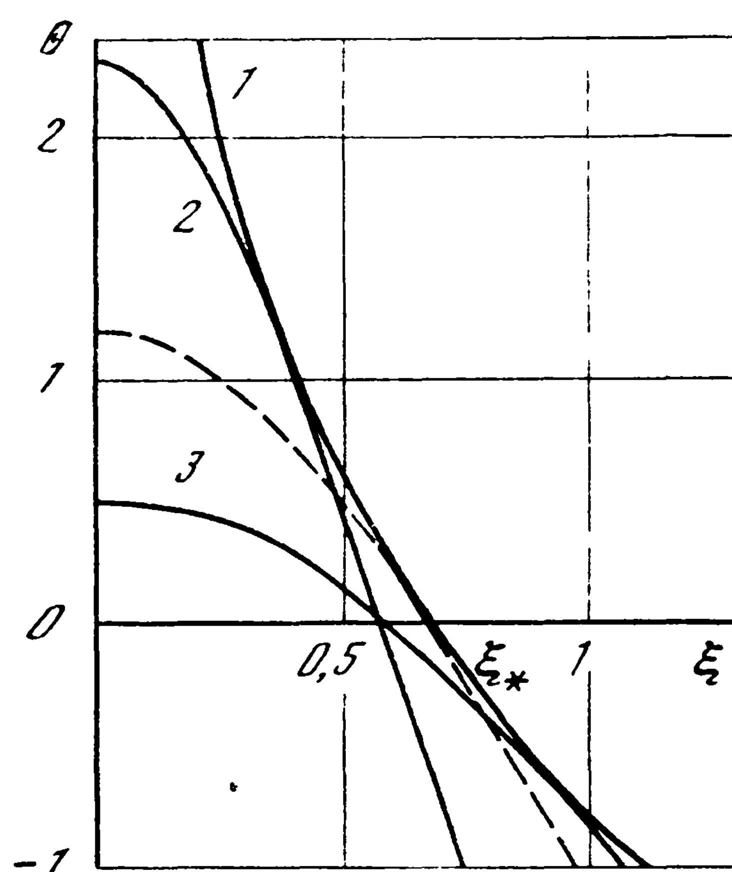


Рис. 2.2

Иллюстрация свойств группы преобразований (2. 7)

Рис. 2.3

Стационарные распределения температуры в плоском сосуде (кривые *2*, *3*) и их огибающая (*1*)

сокращается размер сосуда в exp ($^1/_2$ δ) раз, а разогрев вещества в центре сосуда увеличивается на δ. Чем больше параметр δ, тем круче температурное распределение.

Пользуясь группой (2. 7), можно найти огибающую однопараметрического семейства всех решений уравнения (2. 3), удовлетворяющих условию (2. 5). Дифференцируя (2. 7) по параметру группы δ, полагая $d\theta(\xi, \delta)/d\delta=0$ и обозначая $s=\xi e^{\delta/2}$, находим конечное уравнение

$$2+s\frac{d\theta^0(s)}{ds}=0. \tag{2.8}$$

Если функция $\theta^0(s)$ известна, его решение определяет корень (или корни) $s=s_c$. Подставляя в (2. 7) выражение δ через s_c ($\delta=2\ln(s_c/\xi)$), имеем

$$\theta(\xi)=2\ln\frac{s_c}{\xi}+\theta^0(s_c). \tag{2.9}$$

Это уравнение и есть уравнение огибающей. Для ее эффективного построения необходимо знать какое-либо одно частное решение уравнения $\theta^0(\xi)$ и определить корень (или корни) s_c уравнения (2. 8). Если корень уравнения (2. 8) единствен, то на плоскости (ξ, θ) огибающая располагается, как показано на рис. 2.3; в силу симметрии будем рассматривать только положительные ξ*.

Под огибающей (2. 9) располагаются все интегральные кривые уравнения (2. 3), удовлетворяющие условию симметрии (2. 5) (в частности, кривые *2*, *3*); над огибающей таких кривых нет. Поэтому критический размер сосуда $r_*=\xi_* l$ соответствует пересечению огибающей с осью ξ:

$$\xi_*=s_c e^{^1/_2\theta^0(s_c)}. \tag{2.10}$$

* В сферическом случае (см. ниже) уравнение огибающей имеет бесконечное множество корней.

Для сосуда большего размера удовлетворить одновременно условию симметрии и условию на стенке сосуда нельзя: соответствующей интегральной кривой не существует.

В качестве частного решения $\theta^0(\xi)$ удобно выбрать решение (2. 3), удовлетворяющее условиям

$$\xi=0, \qquad \frac{d\theta^0}{d\xi}=0, \qquad \theta^0=0. \tag{2.11}$$

Параметру δ можно при этом приписать определенный физический смысл: δ отвечает температуре в центре реакционного сосуда.

Основанный на групповых соображениях подход к изложению основ стационарной теории теплового взрыва, который мы здесь используем, был применен Г. И. Баренблаттом [3].

Тепловой взрыв в плоском реакционном сосуде

Определение частного решения $\theta^0(\xi)$ различно для сосудов различной геометрии. Начнем со случая плоского сосуда, когда реагирующая смесь помещена между двумя параллельными бесконечными плоскостями; в этом случае $r=\xi l$ — координата, отсчитываемая по нормали от плоскости симметрии.

Уравнение (2. 3) для плоского сосуда принимает вид

$$\frac{d^2\theta^0}{d\xi^2}+2e^{\theta^0}=0, \tag{2.12}$$

найдем его решение, удовлетворяющее условиям (2. 11).

Интегрирование уравнения (2. 12) легко выполняется, если ввести переменную $z=d\theta^0/d\xi$. Тогда

$$\frac{d^2\theta^0}{d\xi^2}=\frac{dz}{d\theta^0}\frac{d\theta^0}{d\xi}=z\frac{dz}{d\theta^0} \tag{2.13}$$

и уравнение принимает вид

$$z\frac{dz}{d\theta^0}+2e^{\theta^0}=0, \tag{2.14}$$

откуда с учетом условия $z=0$, $\theta^0=0$ следует

$$\frac{1}{2}z^2=2\left(1-e^{\theta^0}\right), \qquad z=-2\sqrt{1-e^{\theta^0}} \tag{2.15}$$

(знак минус перед корнем выбран из тех соображений, что температура должна уменьшаться по мере удаления от центра сосуда). Интегрируя еще раз, находим

$$-\frac{1}{2}\int\limits_0^{\theta^0}\frac{d\theta^0}{\sqrt{1-e^{\theta^0}}}=\xi, \tag{2.16}$$

откуда и получаем выражение для $\theta^0(\xi)$:

$$\theta^0(\xi)=-2\ln\operatorname{ch}\xi. \tag{2.17}$$

Соотношение (2. 8) переходит в уравнение

$$1-s\operatorname{th}s=0. \tag{2.18}$$

Функция $s\operatorname{th}s$ — четная относительно s, обращается в нуль при $s=0$ и монотонно растет с ростом $s>0$. Поэтому уравнение (2. 18) имеет единственный корень; вычисление дает $s=s_c=1{,}2$.

Таким образом, уравнение огибающей записывается в виде

$$\theta(\xi)=2\ln\frac{s_c}{\xi}-2\ln\operatorname{ch}s_c=2\ln\left(\frac{s_c}{\xi\operatorname{ch}s_c}\right). \quad (2.19)$$

Критический размер плоского сосуда определяется соотношением

$$\xi_*=\frac{s_c}{\operatorname{ch}s_c}=\frac{1}{\operatorname{sh}s_c}=0{,}66 \quad \text{или} \quad r_*=\frac{1{,}2}{\operatorname{ch}1{,}2}l=0{,}66l. \quad (2.20)$$

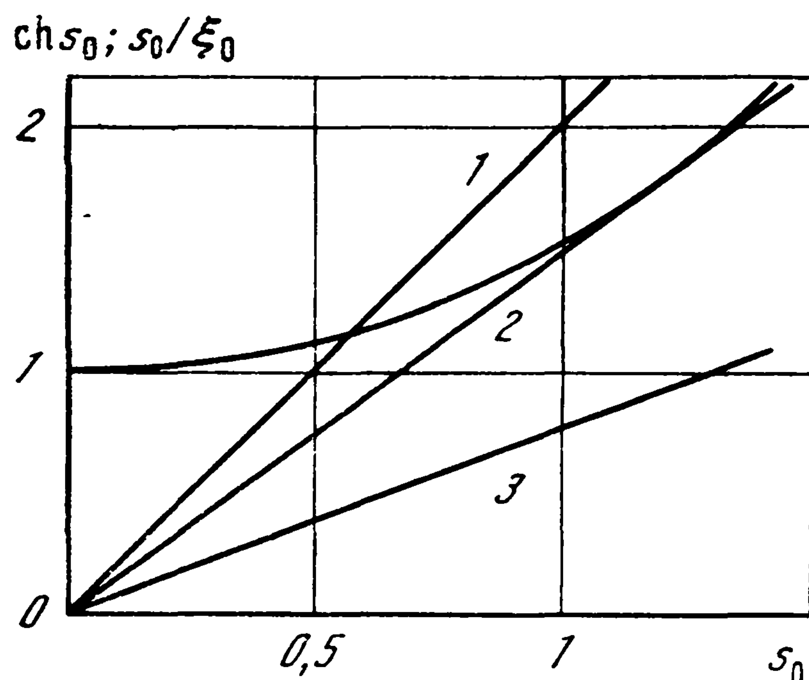


Рис. 2.4

Зависимости s_0/ξ_0 (прямая *1* — $\xi_0<\xi_*$, *2* — $\xi_0=\xi_*$, *3* — $\xi_0>\xi_*$) и $\operatorname{ch}s_0$ от s_0

При размерах сосуда, меньших критического, существует два решения задачи, соответствующие двум различным δ. Найдем их, воспользовавшись оставшимся условием

$$\theta=0 \text{ при } \xi=\xi_0. \quad (2.21)$$

Здесь $\xi_0\leqslant\xi_*$ — размер (полуширина) плоского сосуда, отнесенная к масштабу l.

Подставляя в (2. 21) общее решение (2. 7) с учетом (2. 17), получаем уравнение для определения δ:

$$\delta-2\ln\operatorname{ch}(\xi_0 e^{\delta/2})=0. \quad (2.22)$$

Полагая $s_0=\xi_0\exp{}^1/_2\delta$, перепишем (2. 22) в виде

$$s_0/\xi_0=\operatorname{ch}s_0. \quad (2.23)$$

Расположение кривых, отвечающих левой и правой частям уравнения (2. 23), изображено на рис. 2.4 для различных значений ξ_0. Критическое значение, при котором кривые касаются, соответствует $\xi_0=\xi_*=\operatorname{sh}s_c$ — критическому размеру сосуда. Видно, что при $\xi_0<\xi_*$ решений два. Они отвечают разным значениям s_0 (s_{01} и s_{02}); соответствующие значения δ равны $\delta_1=2\ln(s_{01}/\xi_0)$, $\delta_2=2\ln(s_{02}/\xi_0)$. При $\xi_0>\xi_*$ в согласии с предыдущим решения не существует.

Расположение двух решений на плоскости (ξ, θ) показано на рис. 2.3 (см. кривые *2* и *3*, для которых $\xi_0=0,58$, $\delta_1=0{,}5$ и $\delta_2=2{,}3$). Решение, отвечающее критическому размеру сосуда, нанесено штриховой линией.

Если решения характеризовать повышением температуры (разогревом) реагирующей смеси в центре сосуда и, напротив, искать соответствующий размер сосуда, т. е. обратить задачу, то решение задачи о стационарном тепловом взрыве оказывается единственным. Однако при изменении безразмерного разогрева δ во всем возможном диапазоне размер сосуда изменяется от нуля до максимально возможного дважды.

Существование двух стационарных решений для фиксированного размера сосуда не означает, однако, что оба они могут осуществляться в действительности. Как показывает исследование их устойчивости (см. § 3 этой главы), решение, отвечающее большему δ, неустойчиво и реализоваться не может.

Предвзрывные (отвечающие критическим условиям) разогревы (перепады температуры) в сосуде для устойчивых решений невелики, что оправдывает применение к задаче преобразования Д. А. Франк-Каменецкого. Действительно, для критического размера сосуда температура реакционной смеси в его центре T_1 равна

$$T_1=T_0+\delta_*\frac{RT_0^2}{E}, \qquad \delta_*=2\ln\frac{s_c}{\xi_*}=2\ln(s_c\operatorname{sh}s_c)=1{,}19, \quad (2.24)$$

так что отношение перепада температуры в центре сосуда и на стенке к абсолютной температуре стенки составляет

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \delta_* \frac{RT_0}{E} = 1{,}19 \frac{RT_0}{E}, \tag{2.25}$$

т. е. малую величину, поскольку вся теория асимптотическая, построенная в предположении $E/RT_0 \gg 1$.

Сопоставление с теорией теплового взрыва Н. Н. Семенова

Сравним полученные результаты с теорией Н. Н. Семенова, имея в виду ее расширенное толкование как теории, построенной для осредненных по объему сосуда величин.

В общем случае связь между теорией теплового взрыва Н. Н. Семенова и стационарной теорией теплового взрыва Д. А. Франк-Каменецкого можно получить, осредняя уравнение теплопроводности (1. 8) по объему реакционного сосуда и пользуясь теоремой Гаусса—Остроградского. В результате получим

$$\lambda \int_S \frac{\partial T}{\partial n} dS + Q \int_V W(T)\, dV = 0. \tag{2.26}$$

Здесь V — объем сосуда, $\partial T/\partial n$ — производная температуры по нормали. Физический смысл этого соотношения ясен: первый интеграл (с минусом) равен количеству тепла, передаваемому теплопроводностью в стенки сосуда в единицу времени, второй интеграл — общему количеству тепла, выделяющемуся в химической реакции в единицу времени по всему объему сосуда; в силу стационарности эти величины равны.

Приближение, которое используется в теории Н. Н. Семенова, состоит в том, что полный поток тепла в стенки записывается в виде

$$-\lambda \int_S \frac{\partial T}{\partial n} dS = \alpha (\bar{T} - T_0) S \tag{2.27}$$

(α — некоторый коэффициент, $\bar{T}$ — средняя по объему температура реагирующего вещества), а тепловыделение по всему объему в виде

$$Q \int_V W(T)\, dV = QW(\bar{T})\, V \tag{2.28}$$

или

$$\overline{W(T)} = W(\bar{T}) \qquad \left(\bar{W} = \frac{1}{V} \int_V W(T)\, dT\right). \tag{2.29}$$

Если предположить, что температура постоянна по объему сосуда в силу, например, интенсивного перемешивания вещества, так что все изменение температуры происходит лишь в непосредственной близости от стенок, то запись (2. 27), (2. 29) является точной, а не приближенной; при этом α имеет физический смысл коэффициента теплоотдачи. Без этого предположения запись (2. 27), (2. 29) носит приближенный характер.

Используем полученные в предыдущем разделе результаты для плоского сосуда.

Средняя по сосуду безразмерная температура равна

$$\bar{\theta} = \frac{1}{\xi_0} \int_0^{\xi_0} \theta(\xi)\, d\xi = \frac{1}{\xi_0} \int_0^{\xi_0} [\delta - 2 \ln \operatorname{ch} (\xi e^{\delta/2})]\, d\xi = \delta - \frac{2}{\xi_0 e^{\delta/2}} \int_0^{\xi_0 e^{\delta/2}} \ln \operatorname{ch} x\, dx \tag{2.30}$$

или после интегрирования по частям

$$\bar{\theta} = 1 - \frac{1}{2} \int\limits_0^{\xi_0 e^{\delta/2}} \frac{x^2 dx}{\mathrm{ch}^2 x}. \tag{2.31}$$

На пределе взрыва

$$\bar{\theta} = 1 - \frac{1}{2} \int\limits_0^{s_c} \frac{x^2\, dx}{\mathrm{ch}^2 x} = 0{,}86 \qquad (s_c = \xi_* e^{\delta/2} = 1{,}2) \tag{2.32}$$

или в размерных переменных

$$\bar{T} = T_0 + 0{,}86 \frac{RT_0^2}{E} \tag{2.33}$$

(ср. $(\bar{T} - T_0)$ с величиной максимального разогрева в (2. 25)).

Скорость реакции, отвечающая средней температуре, на пределе взрыва равна

$$W(\bar{T}) = k_0 e^{-E/R\bar{T}} = k_0 e^{-E/RT_0} e^{\bar{\theta}} = 2{,}36 k_0 e^{-E/RT_0} \tag{2.34}$$

(здесь использовано преобразование Д. А. Франк-Каменецкого).

Пользуясь точным решением задачи о распределении температуры в реагирующем сосуде, найдем среднюю по сосуду скорость реакции

$$\overline{W(T)} = \frac{1}{r_*} \int\limits_0^{r_*} k_0 e^{-E/RT} dr = k_0 e^{-E/RT_0} \frac{1}{\xi_*} \int\limits_0^{\xi_*} e^{\theta} d\xi = k_0 e^{-E/RT_0} \frac{1}{\xi_*} e^{\delta_*} \int\limits_0^{\xi_*} \frac{d\xi}{\mathrm{ch}^2 (\xi e^{\delta_*/2})} =$$

$$= k_0 e^{-E/RT_0} \frac{e^{1/2\delta_*}}{\xi_*} \mathrm{th}\,(\xi_* e^{1/2\delta_*}) = k_0 e^{-E/RT_0} \frac{1}{\xi_*^2}. \tag{2.35}$$

Теперь определим погрешность приближения $\overline{W(T)} = W(\bar{T})$ в (2. 29), которое применяется в теории Н. Н. Семенова, если понимать основное уравнение этой теории (см. уравнение (2. 55) главы 1) как результат осреднения по объему. Сравнивая (2. 34) и (2. 35), находим, что эта погрешность незначительна: $W(\bar{T})/\overline{W(T)} = 2{,}36 \cdot \xi_*^2 = 2{,}36 \cdot 0{,}66^2 = 1{,}03$, т. е. составляет даже на пределе взрыва 3%; для других, докритических режимов она еще меньше.

Коэффициент теплоотдачи α, фигурирующий в теории Н. Н. Семенова, получаем делением теплового потока

$$-\lambda \frac{dT}{dr}\bigg|_{r_*} = -\frac{\lambda RT_0^2}{lE} \frac{d\theta}{d\xi}\bigg|_{\xi_*} = 2 \frac{\lambda RT_0^2}{lE} \frac{e^{\delta_*/2}}{s_c} = 2 \frac{\lambda RT_0^2}{lE} \frac{1}{\xi_*} \tag{2.36}$$

на $(\bar{T} - T_0)$:

$$\alpha = \frac{2}{0{,}86\xi_*} \frac{\lambda}{l} = 3{,}51 \sqrt{\frac{\lambda Q E k_0}{2RT_0^2} e^{-E/RT_0}} \quad \text{или} \quad \mathrm{Nu} = \frac{l\alpha}{\lambda} = 3{,}51, \tag{2.37}$$

где Nu — число Нуссельта, построенное по характерному химическому размеру.

Здесь коэффициент теплоотдачи вычислен на пределе воспламенения. Если провести такие же вычисления для докритических режимов, то значения α будут отличаться от (2. 37) (получится, что α зависит от разогрева вещества в центре сосуда и его размера). Однако в целом коэффициент теплоотдачи меняется очень мало и может считаться постоянным.

Более точные методы осреднения решения по области интегрирования задачи с различными весовыми множителями, подобные методу Ритца—Галеркина, являются эффективными средствами для построения решения приближенных задач теории теплового взрыва в сосудах произвольной формы (см. [4, 5]).

Тепловой взрыв в цилиндрическом сосуде

Для цилиндрического сосуда, заполненного реагирующей смесью, $\xi_0 = r_0/l$, r_0 — радиус цилиндра, $\nu=1$ и уравнение (2. 3) переписывается в виде

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi}\frac{d\theta}{d\xi} + 2e^{\theta} = 0. \tag{2.38}$$

В этом уравнении в отличие от плоского случая явно содержится независимая переменная ξ, что мешает применить непосредственный метод интегрирования, использованный для (2. 12). Поэтому введем новые переменные

$$\eta = \ln\xi, \qquad v = \theta + 2\eta. \tag{2.39}$$

Как легко видеть, сделанное преобразование независимой переменной в соответствии с группой (2. 7) будет приводить к смещению η на постоянную величину, значение же функции v при этом не будет изменяться. Поэтому в новых переменных уравнение не должно содержать независимой переменной.

Действительно, в переменных (2. 39) уравнение (2. 38) приобретает форму

$$\frac{d^2v}{d\eta^2} + 2e^{v} = 0, \tag{2.40}$$

т. е. вид уравнения для плоского сосуда. Условия, выбранные нами для определения частного решения, записываются в новых переменных в виде

$$\eta = -\infty, \qquad \frac{dv}{d\eta} = 2, \qquad v = -\infty. \tag{2.41}$$

Интегрирование (2. 40) при условиях (2. 41) приводит к следующему выражению для $\theta^0(\xi)$:

$$\theta^0 = -2\ln\xi - 2\ln(\mathrm{ch}\ln(^1/_2\xi)) = -2\ln(1 + {}^1/_4\xi^2). \tag{2.42}$$

Соотношение для определения корней (2. 8), уравнение огибающей и безразмерный критический радиус сосуда записываются соответственно в виде

$$\mathrm{th}\ln(^1/_2 s) = \frac{s^2-4}{s^2+4} = 0, \quad \text{т. е.} \quad s_c = 2, \tag{2.43}$$

$$\theta = 2\ln(1/\xi), \tag{2.44}$$

$$\xi_* = 1. \tag{2.45}$$

Как и для плоского сосуда, легко убедиться, что при $\xi < \xi_* = 1$ существуют два решения задачи с различными разогревами в центре сосуда. Два решения сливаются в одно при размере сосуда, равном критическому.

Возникновению теплового взрыва в закрытых сосудах можно содействовать, помещая в сосуд дополнительные источники тепла нехимической природы (зажигание будет подробно рассмотрено в третьей главе). Этот прием бывает полезным для экспериментального исследования кинетических и физико-химических характеристик взрывчатых конденсированных веществ, когда предпочтительно иметь дело с небольшими количествами вещества.

О воздействии дополнительного источника тепла на критические условия взрыва можно судить, решив следующую задачу. В бесконечно длинном ци-

9 Заказ № 1456

линдрическом сосуде, заполненном реакционноспособным веществом, по оси цилиндра помещена тонкая нить, на единицу длины которой в единицу времени выделяется количество тепла q:

$$-\lambda 2\pi r_1 \frac{dT}{dr}\bigg|_{r=r_1} = q \tag{2.46}$$

(r_1 — радиус нити). Стенки цилиндра поддерживаются при температуре T_0. При какой величине потока q тепло не будет успевать отводиться из сосуда, т. е. в сосуде произойдет тепловой взрыв?

Будем рассматривать тонкую нить ($r_1 \to 0$). Тогда после введения безразмерных переменных ξ и θ (см. (2. 2)) задача сводится к решению уравнения теплопроводности (2. 38) с граничным условием

$$2\pi\xi \frac{d\theta}{d\xi}\bigg|_{\xi=0} = -q_0 \left(q_0 = \frac{E}{RT_0^2}\frac{q}{\lambda}\right). \tag{2.47}$$

На поверхности цилиндра граничные условия остаются прежними. Общее решение уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах (2. 38) может быть записано в виде

$$e^{\theta/2} = \frac{C_1}{\xi \operatorname{ch}(C_2 + C_1 \ln \xi)}, \tag{2.48}$$

где C_1 и C_2 — константы интегрирования.

Условие (2. 47) определяет константу C_1:

$$C_1 = 1 - q_0/4\pi, \tag{2.49}$$

а константу C_2 используем для определения огибающей решений. Огибающая задается системой уравнений

$$e^{\theta/2} = \frac{C_1}{\xi \operatorname{ch}(C_2 + C_1 \ln \xi)}, \qquad C_2 + C_1 \ln \xi = 0, \tag{2.50}$$

из которой следует исключить константу C_2. Это дает

$$\theta = 2\ln C_1 - 2\ln \xi. \tag{2.51}$$

Таким образом, максимальный радиус цилиндра, в котором возможно стационарное распределение температуры, равен

$$\xi_* = C_1 \tag{2.52}$$

или с учетом (2. 49)

$$\xi_* = 1 - \frac{Eq}{4\pi R\lambda T_0^2}. \tag{2.53}$$

Присутствие тепловыделяющей нити по оси сосуда, естественно, уменьшает критический размер сосуда, причем зависимость критического размера от интенсивности подвода тепла оказывается линейной. По достижении критической величины теплового потока

$$q_* = \frac{4\pi\lambda RT_0^2}{E} \tag{2.54}$$

тепловой взрыв происходит в цилиндре любого радиуса.

Тепловой взрыв в сферическом сосуде

Замена переменных (2. 39), использованная при решении задачи для цилиндрического сосуда, может быть также применена к сферическому случаю ($\nu=2$). Однако вычисления при этом приводят к уравнению, которое, хотя и не содержит в явном виде независимой переменной, не может быть тем не менее проинтегрировано в явном виде: таким же преобразованием переменных, что и для цилиндрического сосуда, из уравнения (2. 3) при $\nu=2$ получаем

$$\frac{d^2v}{d\eta^2}+\frac{dv}{d\eta}-2+2e^v=0. \tag{2.55}$$

Мы понизим порядок этого уравнения до первого, а затем исследуем получившееся уравнение первого порядка. Введем для этого новые переменные

$$\psi=\frac{dv}{d\eta}, \qquad z=e^v. \tag{2.56}$$

Тогда уравнение (2. 55) приводится к виду

$$\frac{d\psi}{dz}=\frac{2-\psi-2z}{\psi z}. \tag{2.57}$$

Рассмотрим поведение интегральных кривых на плоскости (z, ψ), рис. 2.5. На прямой $\psi+2z=2$ интегральные кривые имеют касательную, параллельную оси z, под этой прямой наклон интегральных кривых положительный, а над ней — отрицательный. Прямую $\psi=0$ интегральные кривые пересекают под прямым углом.

Точки (0, 2) и (1, 0) являются особыми точками уравнения. Вблизи первой особой точки (0, 2) уравнение (2. 57) может быть переписано в виде

$$\frac{d\psi'}{dz'}=-\frac{\psi'+2z'}{2z'} \quad (\psi=2+\psi',\ z=z',\ \psi'\to 0,\ z'\to 0), \tag{2.58}$$

так что характеристическое уравнение особой точки $(2-\bar\lambda)(\bar\lambda+1)=0$ имеет вещественные корни разного знака — $\bar\lambda_1=2$, $\bar\lambda_2=-1$, т. е. особая точка является седлом. Интегральные кривые вблизи особой точки имеют вид

$$\psi=2+\frac{2}{3}z\,(1\pm\text{const}\cdot z^{-3/2}), \tag{2.59}$$

через седло проходят две сепаратрисы, одна из которых — ось ординат ($z=0$), а вторая имеет наклон — $^2/_3$.

Линеаризация (2. 57) вблизи особой точки (1, 0) приводит к уравнению

$$\frac{d\psi'}{dz'}=-\frac{\psi'+2z'}{\psi'} \quad (z=1+z',\ \psi=\psi',\ z'\to 0,\ \psi'\to 0). \tag{2.60}$$

Корни соответствующего характеристического уравнения $\bar\lambda^2+\bar\lambda+2=0$ являются комплексно сопряженными $-\bar\lambda_{1,2}=\frac{1}{2}(1\pm i\sqrt{7})$, поэтому вторая особая точка — фокус.

Интегральные кривые вблизи фокуса (1, 0) определяются трансцендентным уравнением

$$\psi+\frac{z-1}{\sqrt{2}}=\pm\text{const}\cdot\exp\left\{\frac{2}{\sqrt{7}}\operatorname{arctg}\frac{1}{\sqrt{7}}\left(\frac{2\psi}{z-1}+1\right)\right\}. \tag{2.61}$$

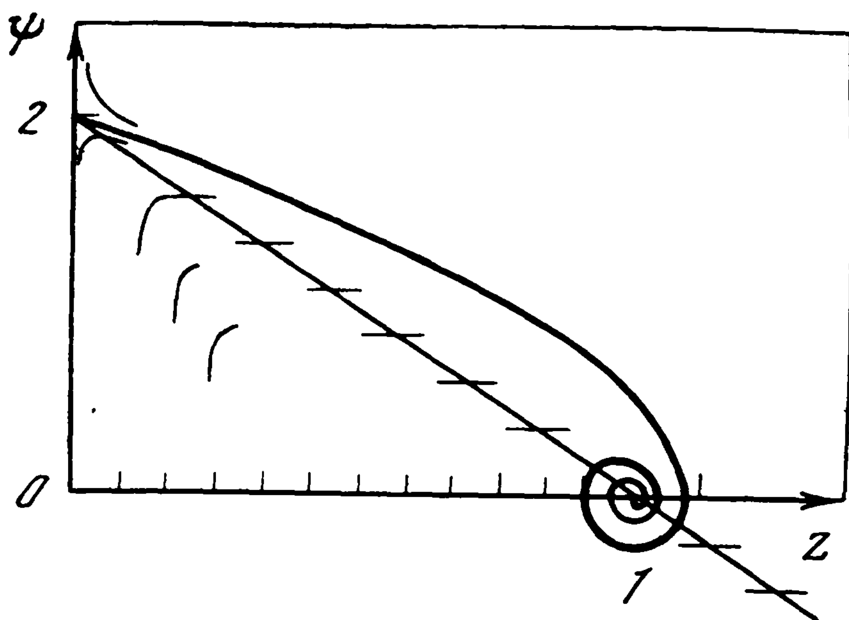


Рис. 2.5

Интегральная кривая для сферического сосуда на плоскости (z, ψ)

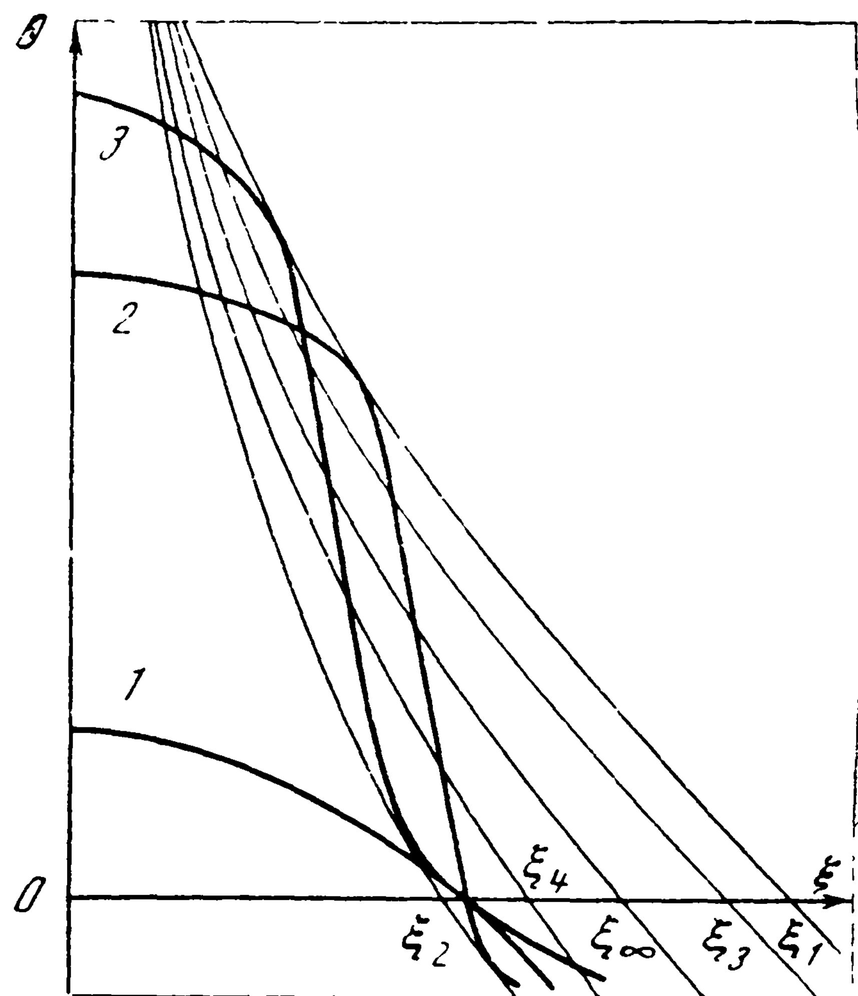


Рис. 2.6

Стационарные распределения температуры (1—3) и их огибающие в сферическом сосуде радиуса ξ_0 ($\xi_2 < \xi_0 < \xi_1$)

Интегральные кривые наматываются на особую точку по часовой стрелке, бесконечное число раз пересекая ось z. Среди этих кривых особое значение имеет интегральная кривая, проходящая через особую точку типа седла. Нетрудно показать, что она удовлетворяет граничному условию симметрии и отсутствию потока тепла в центре сосуда $d\theta/d\xi=0$ при $\xi=0$. Действительно,

$$\psi=\frac{dv}{d\eta}=\xi\frac{d\theta}{d\xi}+2, \tag{2.62}$$

так что условию симметрии решения в отсутствие притока тепла в центре соответствует значение $\psi=2$. С другой стороны, связь между пространственной координатой ξ и переменной z

$$d(\ln\xi)=d\eta=\frac{dv}{\psi(z)}=\frac{dz}{z\psi(z)} \tag{2.63}$$

вблизи особой точки (0, 2) можно записать в виде $d\ln\xi=dz/2z$ или $\xi\sim\sqrt{z}$, так что $\xi=0$ соответствует $z=0$.

Вблизи фокуса эта интегральная кривая бесконечно много раз пересекает ось абсцисс. Посмотрим, чему соответствуют точки пересечения z_i. В каждой из них выполняется соотношение

$$\psi=\frac{dv}{d\eta}=\xi\frac{d\theta}{d\xi}+2=0, \tag{2.64}$$

т. е. в каждой из них удовлетворяется трансцендентное уравнение (2. 8), корни которого входят в уравнение огибающей.

Таким образом, в сферическом сосуде появляется специфика, отличающая его от плоского и цилиндрического сосуда, — для него существует бесконечное число огибающих в соответствии с бесконечным числом корней уравнения (2. 64). Их расположение на плоскости (ξ, θ) показано на рис. 2.6.

Обратив внимание на соответствие между точками z_i и размером реакционного сосуда,

$$z_i=e^v=e^{\theta}\xi_i^2=\xi_i^2, \tag{2.65}$$

пронумеруем огибающие следующим образом. Правую крайнюю огибающую назовем первой (она пересекает ось ξ в точке $\xi_1=\sqrt{z_1}$, где z_1 — первая точка пересечения интегральной кривой с осью абсцисс на плоскости (z, ψ)), крайнюю левую огибающую назовем второй (точка пересечения с осью ξ — $\xi_2=\sqrt{z_2}$), вторую справа — третьей, вторую слева — четвертой и т. д. Огибающие образуют бесконечную последовательность с точками пересечения, сходящимися к точке $\xi_\infty=1$.

Интегральные кривые на плоскости (ξ, θ) ведут себя следующим образом. Сначала интегральная кривая касается первой огибающей, затем второй, третьей и так далее, приближаясь к огибающей с номером бесконечность. При этом максимальное значение радиуса сосуда, при котором существует решение, соответствует первой огибающей; она и дает критическое условие.

Видно, что для разных размеров сосуда, меньших критического ($\xi_0 < \xi_*=\xi_1$), существует разное число решений задачи. При $0 < \xi_0 < \xi_2$ решение одно, при $\xi_3 < \xi_0 < \xi_1$ решений два, при $\xi_2 < \xi_0 < \xi_4$ решений три и т. д. Вблизи $\xi_0=\xi_\infty=1$ число решений задачи стремится к бесконечности. Поведение решений на рис. 2.6 демонстрируется для размера сосуда $\xi_2 < \xi_0 < \xi_4$. Через эту точку проходит, во-первых, решение, которое касается первой огибающей уже под осью абсцисс (кривая *1*), во-вторых, решение, которое коснулось первой огибающей, а касание со второй проходит под осью ξ (*2*) и, наконец, решение, которое имело уже касание и с первой, и со второй огибающими (*3*). Отметим еще, что в каждой точке пересечения огибающей с осью ξ число решений изменяется: увеличивается на одно при приближении к точке $\xi_0=\xi_\infty$ слева и справа.

Отметим еще следующее свойство огибающих — эти кривые эквидистантны. Действительно, разность ординат этих кривых не зависит от выбранной точки ξ, а определяется только величиной корня уравнения огибающих

$$\theta_i(\xi)-\theta_j(\xi)=2\ln\frac{s_{ci}}{s_{cj}}+\theta^0(s_{ci})-\theta^0(s_{cj}). \tag{2.66}$$

Для определения безразмерного критического радиуса сферического сосуда $\xi_*=\xi_1$ необходимо знать частное решение задачи, которое в этом случае можно получить лишь численным расчетом. Вычисления дают

$$\xi_*=1{,}29. \tag{2.67}$$

До сих пор мы рассматривали сосуды, стенки которых поддерживались при постоянной заданной температуре, равной температуре окружающей среды.

Тепловой взрыв при ньютоновском теплообмене на стенке

На самом деле тепло реакции прогревает стенки сосуда и окружающую его среду, температура которой вблизи стенок, вообще говоря, изменяется, если только теплообмен с окружающей средой происходит не слишком быстро. Стационарную теорию теплового взрыва с учетом этого эффекта необходимо строить, исходя из сложного закона теплообмена реагирующего вещества со стенками сосуда. Этому вопросу посвящены работы В. В. Барзыкина и А. Г. Мержанова [6] и Томаса (Thomas P. L.) [7].

Внутри такой стенки распределение температуры быстро становится квазистационарным, и температура на внутренней поверхности стенки поэтому определяется соотношением

$$-\lambda\frac{\partial T}{\partial n}=\alpha(T-T_0), \tag{2.68}$$

в котором тепловой поток в левой части формулы вычисляется в реагирующем веществе у поверхности сосуда (n — нормаль к стенке), а в правой части тепловой поток рассчитывается из условий теплообмена стенки с окружающей средой, T_0 — температура окружающей среды вдали от поверхности сосуда, коэффициент теплоотдачи α зависит от характера теплообмена сосуда с окружающей средой.

Во введенных ранее безразмерных переменных (см. (2. 2)) граничное условие (2. 68) для симметричных сосудов переписывается в виде

$$\frac{\partial\theta}{\partial\xi} + \mathrm{Nu}\cdot\theta = 0 \quad \text{при} \quad \xi = \xi_0, \qquad (2.69)$$

где $\mathrm{Nu} = l\alpha/\lambda$ — число Нуссельта, построенное по характерному «химическому» размеру. При $\mathrm{Nu}\to\infty$ условие (2.69) переходит в старое граничное условие $\theta = 0$. При $\mathrm{Nu}\to 0$ теплообмен отсутствует — происходит адиабатический тепловой взрыв.

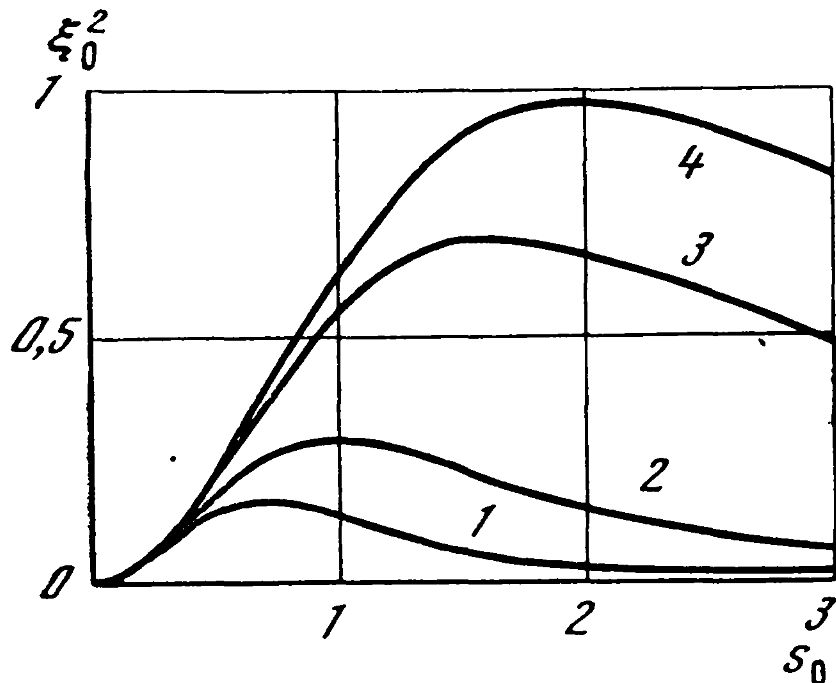


Рис. 2.7

Тепловой взрыв при ньютоновском теплообмене на стенке

Зависимость $\xi_0^2(s_0)$ при $\mathrm{Nu}'=0{,}5$ (кривая *1*), $\mathrm{Nu}'=1$ (*2*), $\mathrm{Nu}'=5$ (*3*), $\mathrm{Nu}'=100$ (*4*)

Как мы видели раньше, граничное условие при $\xi = \xi_0$ используется для отбора значений δ в общем решении (2. 7) уравнения теплопроводности с тепловым источником химической природы. Чтобы определить значения δ в данном случае, нужно в уравнение (2. 69) подставить общее решение (2. 7) и вычислить δ как функцию Nu и ξ_0 из следующего получившегося уравнения:

$$e^{\delta/2}\theta^{0\prime} + \mathrm{Nu}\,[\delta + \theta^0(\xi_0 e^{\delta/2})] = 0 \qquad (2.70)$$

(штрих означает дифференцирование по всему аргументу).

Например, для цилиндрического сосуда в уравнение (2. 70) нужно подставить $\theta^0(\xi)$ из (2. 42), и тогда оно примет вид

$$\xi_0^2 = \left(\frac{4s_0}{4+s_0^2}\right)^2 \exp\left(-\frac{4s_0^2}{\mathrm{Nu}'(4+s_0^2)}\right) \qquad (s_0 = \xi_0 e^{\delta/2}, \quad \mathrm{Nu}' = \xi_0\mathrm{Nu}). \qquad (2.71)$$

Анализ уравнения (2. 71) (см. рис. 2. 7) показывает, что под взрывным пределом каждому значению размера сосуда $\xi_0^2 < \xi_*^2$ соответствуют два значения $s_0(\xi_0^2, \mathrm{Nu}')$, т. е. существуют два стационарных распределения температуры. На пределе воспламенения ($\xi_0^2 = \xi_*^2$) оба распределения сливаются, значение s_c находится из условия $d\xi_0^2/ds_0 = 0$, что дает

$$\left(\frac{s_c}{2}\right)^2 = \sqrt{\left(\frac{2}{\mathrm{Nu}'}\right)^2 + 1} - \frac{2}{\mathrm{Nu}'}. \qquad (2.72)$$

Подставляя это значение в уравнение (2. 71), найдем критический размер сосуда

$$\xi_*^2 = \left(\frac{4s_c}{4+s_c^2}\right)^2 e^{-\frac{4s_c^2}{(4+s_c^2)\,\mathrm{Nu}'}} = \varphi_1(\mathrm{Nu}'), \qquad (2.73)$$

$$\varphi_1 = \frac{\mathrm{Nu}'}{4}\left(\sqrt{\mathrm{Nu}'^2+4} - \mathrm{Nu}'\right)\exp\left(-\mathrm{Nu}' - 2 + \sqrt{\mathrm{Nu}'^2+4}/\mathrm{Nu}'\right).$$

В пределе $\mathrm{Nu}'\to\infty$ получаем $s_c = 2$ и $\xi_* = 1$, что согласуется с формулами (2. 43) и (2. 45). При $\mathrm{Nu}'\to 0$ (незначительный теплообмен с окружающей

средой) взрыва не происходит только при очень маленьком радиусе сосуда, в этом случае $s_c \simeq \sqrt{\mathrm{Nu}'}$ и $\xi_* \simeq \mathrm{Nu}'$. При $\mathrm{Nu}'=0$ стационарное протекание реакции невозможно ($\xi_*=0$): происходит адиабатический взрыв.

§ 3. Устойчивость решений стационарной теории теплового взрыва

В теории теплового взрыва решение, если оно существует, как правило, оказывается не единственным. Так, в стационарной теории Д. А. Франк-Каменецкого в плоском и цилиндрическом симметричных сосудах получаются два решения, в сферическом сосуде число решений может изменяться в зависимости от радиуса сосуда от одного (при $\xi_0 < \xi_2$) до бесконечности (при $\xi_0=1$).

Существование нескольких решений, естественно, приводит к вопросу, какие из этих решений устойчивы и могут реализоваться на самом деле как стационарные предельные решения. Ответ на него в случае плоского и цилиндрического сосудов может подсказать аналогия между решениями, полученными Н. Н. Семеновым и Д. А. Франк-Каменецким; для этих сосудов обе теории дают два решения и известно, что устойчиво нижнее. Однако для строгости и особенно в связи со сферическим сосудом, для которого число решений бесконечно, возникает необходимость аналитического исследования устойчивости решений стационарной теории теплового взрыва.

Устойчивость решений будем исследовать для симметричного сосуда по отношению к малым возмущениям, также обладающим соответствующей симметрией.

Нестационарное уравнение теплопроводности в реагирующем веществе с использованием безразмерных переменных может быть записано в этом случае в виде

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau}=\frac{1}{\xi^\nu}\frac{\partial}{\partial\xi}\xi^\nu\frac{\partial\theta}{\partial\xi}+2e^\theta, \tag{3.1}$$

где в дополнение к ранее применявшимся безразмерным переменным введено безразмерное время τ, для которого в качестве масштаба использовано характерное время химической реакции:

$$\tau=\frac{t}{\tau_r}, \qquad \tau_r=\frac{2RT_0^2\rho c}{QEk_0a_0^n}e^{E/RT_0}. \tag{3.2}$$

Будем искать решение (3. 1) в виде

$$\theta(\xi, \tau)=\theta_0(\xi)+\theta'(\xi, \tau), \tag{3.3}$$

где $\theta_0(\xi)$ — решение соответствующей стационарной задачи, а $\theta'(\xi, \tau)$ — малая добавка, характеризующая изменение температуры со временем и предполагаемая, как и основное решение, симметричной. Если окажется, что первоначальное малое возмущение стационарного температурного распределения в сосуде в дальнейшем растет, то такое решение можно квалифицировать как неустойчивое к малым возмущениям, если затухает — как устойчивое. Разумеется, устойчивость или неустойчивость решения к малым возмущениям еще не дает ответа на вопрос об устойчивости решения «в большом», т. е. по отношению к конечным возмущениям.

Пользуясь малостью $\theta'(\xi, \tau)$ и принимая во внимание уравнение, которому удовлетворяет функция $\theta_0(\xi)$, линеаризуем уравнение (3. 1):

$$\frac{\partial\theta'}{\partial\tau}=\frac{1}{\xi^\nu}\frac{\partial}{\partial\xi}\xi^\nu\frac{\partial\theta'}{\partial\xi}+2e^{\theta_0(\xi)}\theta'. \tag{3.4}$$

Введем новую пространственную переменную

$$s = \xi e^{\delta/2} \tag{3.5}$$

и перепишем (3. 4) в виде

$$\frac{1}{e^{\delta}} \frac{\partial \theta'}{\partial \tau} = \frac{1}{s^{\nu}} \frac{\partial}{\partial s} s^{\nu} \frac{\partial \theta'}{\partial s} + 2e^{\theta^0(s)}\theta', \tag{3.6}$$

включающем частное решение задачи $\theta^0(s)$, удовлетворяющее граничным условиям (2. 11). В качестве граничных условий для уравнения (3. 6) выберем условие отсутствия возмущений на стенке сосуда, т. е.

$$\theta' = 0 \quad \text{при} \quad s = s_0 = \xi_0 e^{\delta/2}, \tag{3.7}$$

и условие симметрии возмущения в центре сосуда

$$\frac{\partial \theta'}{\partial s} = 0 \quad \text{при} \quad s = 0. \tag{3.8}$$

Уравнение (3. 6) с граничными условиями (3. 7), (3. 8) будем решать методом Фурье. Представим функцию θ' в виде

$$\theta'(s, \tau) = \Psi(s)\, T(\tau). \tag{3.9}$$

Подстановка (3. 9) в (3. 6) после введения константы разделения λ и последующего интегрирования приводит к следующему выражению для функции $T(\tau)$

$$T(\tau) = C \exp(-\lambda e^{\delta}\tau). \tag{3.10}$$

Задача определения функции $\Psi(s)$ сводится к следующей краевой задаче Штурма—Лиувилля:

$$\frac{1}{s^{\nu}} \frac{d}{ds} s^{\nu} \frac{d\Psi}{ds} + (2e^{\theta^0(s)} + \lambda)\Psi = 0, \tag{3.11}$$

$$s = 0, \qquad \frac{d\Psi}{ds} = 0, \qquad s = s_0 = \xi_0 e^{\alpha/2}, \qquad \Psi = 0. \tag{3.12}$$

Если в результате решения этой задачи определен набор собственных значений λ_n и соответствующие им собственные функции $\Psi_n(s, \lambda_n)$, то общее решение может быть записано в виде

$$\theta'(s, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{-\lambda_n e^{\delta}\tau} \Psi_n(s, \lambda_n). \tag{3.13}$$

Коэффициенты C_n определяются из разложения в ряд по собственным функциям $\psi_n(s, \lambda_n)$ начального возмущения $\theta'(s, 0)$. Эту операцию можно всегда сделать, так как собственные функции самосопряженных операторов Штурма—Лиувилля представляют собой полную ортогональную систему функций [8, 9].

В исследовании устойчивости основной интерес представляет знак первого собственного значения задачи λ_0. Если он положителен, то все слагаемые в (3. 13) со временем могут только убывать: собственные значения задач Штурма—Лиувилля не убывают с возрастанием номера [8, 9]. Если же имеется хотя бы одно отрицательное собственное значение, то решение является неустойчивым: в ряду (3. 13) имеется член, бесконечно возрастающий

с течением времени. Полагать, что коэффициент перед ним равен нулю, нельзя — рассматриваются начальные возмущения произвольного вида.

Однако в рассматриваемой задаче мы применим иной способ определения устойчивости решения; для собственного значения $\lambda=0$ будем искать собственные функции задачи и величины отрезков $(0, s_0)$, на которых эти функции удовлетворяют граничным условиям. По числу нулей собственных функций можно судить о номере собственного значения $\lambda=0$ и соответственно делать заключение о существовании других положительных или отрицательных собственных значений.

Проиллюстрируем этот способ сначала на примере плоской задачи. Для нее уравнение (3. 11) с учетом (2. 17) при $\lambda=0$ переписывается в виде

$$\frac{d^2\Psi}{ds^2}+\frac{2\Psi}{\mathrm{ch}^2 s}=0. \tag{3.14}$$

Чтобы проинтегрировать это уравнение, введем новую независимую переменную

$$y=-2\ln\mathrm{ch}\,s. \tag{3.15}$$

Тогда (3. 14) может быть записано как

$$\frac{d}{dy}\left[2\left(1-e^y\right)\frac{d\Psi}{dy}+e^y\right]=0 \tag{3.16}$$

и после двукратного интегрирования получаем

$$\Psi=C_1\,\mathrm{th}\,s+C_2\,(1-s\,\mathrm{th}\,s), \tag{3.17}$$

где C_1, C_2 — константы интегрирования.

Первое условие (3. 12) дает $C_1=0$. Что касается второго граничного условия в (3. 12), то решение (3. 17) показывает, что оно может быть удовлетворено лишь при определенном размере сосуда s_0, таком, что

$$1-s_0\,\mathrm{th}\,s_0=0. \tag{3.18}$$

Это уравнение совпадает с уравнением, определяющим корни огибающей для решения плоской задачи (см. уравнение (2. 18)). Можно убедиться, что это совпадение не случайно, а имеет место для всех симметричных сосудов (для произвольного ν). Проверим, что функция

$$\Psi=C\left(2+s\frac{d\theta^0}{ds}(s)\right), \tag{3.19}$$

где $C=\mathrm{const}$, является собственной функцией уравнения (3. 11) при $\lambda=0$. Для этого проинтегрируем уравнение (3. 11) при $\lambda=0$ и уравнение (2. 3), определяющее функцию θ^0 (s), по s от 0 до s. При этом учтем граничные условия (3. 12) и (2. 11) при $s=0$. Получим

$$\frac{d\Psi}{ds}=-\frac{2}{s^\nu}\int\limits_0^s \xi^\nu e^{\theta^0(\xi)}\Psi d\xi, \tag{3.20}$$

$$\frac{d\theta^0}{ds}=-\frac{2}{s^\nu}\int\limits_0^s \xi^\nu e^{\theta^0(\xi)} d\xi. \tag{3.21}$$

Подставляя функцию Ψ в виде (3. 19) в левую и правую части уравнения (3. 20) и принимая во внимание соотношение (3. 21), убедимся, что уравнение удовлетворяется. Таким образом, функция Ψ (s) в (3. 19) является собствен-

ной функцией краевой задачи, причем, чтобы удовлетворялось и второе граничное условие в (3. 12), отрезок $[0, s_0]$ должен быть выбран так, чтобы

$$2+s_0\frac{d\theta^0}{ds}(s_0)=0. \qquad (3.22)$$

Какими особенностями характеризуется найденная функция $\Psi(s)$? Для плоского сосуда она обращается в нуль лишь в одной точке $s_0=s_{c1}$, т. е. для данного отрезка она является первой собственной функцией, так как не имеет нулей внутри отрезка. Поэтому $\lambda=0$ является первым в ряду собственных значений с нулевым номером (согласно известной теореме теории Штурма—Лиувилля число нулей собственной функции соответствует номеру соответствующего собственного значения).

Таким образом, для отрезка $[0, s_{c1}]$ решение стационарной задачи является устойчивым. Можно также утверждать, что оно будет устойчивым и для меньшего отрезка постановки задачи, так как с уменьшением отрезка постановки задачи собственные значения не убывают (см. [8, 9]). Для отрезка $[0, s_0]$, $s_0>s_{c1}$ стационарного решения, как было указано выше, не существует.

В сферическом сосуде ситуация отличается от плоского и цилиндрического сосудов тем, что уравнение (3. 22) имеет не одно, а бесчисленное множество корней. Пронумеруем эти корни в порядке их возрастания: $s_{c1}, s_{c2}, s_{c3}, \ldots$ Для наименьшего корня можно повторить те же рассуждения, что и для плоского сосуда: при $s_0<s_{c1}$ решение задачи устойчиво, при обратном знаке неравенства $s_{c1}<s_0<s_{c2}$ неустойчиво. Действительно, при $s_0=s_{c1}$ значение λ_0 равнялось нулю. При расширении отрезка λ_0 не может стать положительным, так как это противоречило бы только что упомянутому свойству ряда собственных значений. Оно не может остаться равным нулю, так как найденная собственная функция обращается в нуль только в точках s_{ci}. Поэтому ясно, что при возрастании отрезка λ_0 становится отрицательным, что доказывает неустойчивость стационарных решений задачи.

Для следующего отрезка $[0, s_{c2}]$ собственная функция (3. 19) является второй по счету в ряду собственных функций, так как обращается в нуль внутри отрезка в точке s_{c1}. Таким образом, в этом случае мы должны приписать значению $\lambda=0$ номер один и поэтому существует $\lambda_0<0$, т. е. решение неустойчиво. Такие же соображения применимы и к другим отрезкам $[0, s_{ci}]$. Из приведенных рассуждений делаем вывод: при отрезках постановки задачи $[0, s_0]$, $s_0<s_{c1}$, решение устойчиво, при отрезках $s_0>s_{c1}$ — неустойчиво.

Установим теперь соответствие между отвлеченной величиной s_0 и физическим параметром δ-разогревом в центре сосуда. Как уже говорилось, для данной безразмерной величины радиуса сосуда ξ_0 величина δ определяется из следующего общего для всех симметричных сосудов соотношения

$$\delta=-\theta^0(\xi_0e^{\delta/2})=-\theta^0(s_0), \qquad (3.23)$$

которое получается, если подставить решение (2. 7) в граничное условие (2. 5).

Продифференцируем (3. 23) и, используя уравнение (3. 21) для $d\theta^0/ds$, получим

$$\frac{d\delta}{ds_0}=-\frac{d\theta^0}{ds_0}=\frac{2}{s_0^{\nu}}\int\limits_0^{s_0}\xi^{\nu}e^{\theta^0(\xi)}d\xi>0\ . \qquad (3.24)$$

Таким образом, δ является монотонно возрастающей функцией s_0.

Следовательно, при заданном размере сферического сосуда ξ_0, для которого существует несколько решений задачи, мы можем сопоставить несколько

значений s_0 с соответствующими δ. Из них первое, s_0^1, отвечающее распределению температуры с наименьшим разогревом в центре сосуда, устойчиво, потому что разогрев меньше, чем для критического размера сосуда и, следовательно, $s_0^1 < s_{c1}$ (см. рис. 2. 6), а остальные распределения в силу сказанного выше неустойчивы.

В исследовании устойчивости решений стационарной теории теплового взрыва рассматривались только симметричные возмущения относительно центра сосуда, хотя несимметричные возмущения, конечно, всегда присутствуют в реальной системе. Это тем не менее не ограничивает общности проведенного анализа, поскольку неустойчивость по отношению к малым возмущениям возникает прежде всего из-за симметричных возмущений. Действительно, если представить решение полной задачи об устойчивости с учетом несимметричных возмущений в виде рядов по собственным функциям, то в этих рядах первые члены соответствуют симметричной части возмущения, антисимметричная часть заключена в последующих членах ряда, для которых собственное число, определяющее границу устойчивости к несимметричным возмущениям, сдвинуто в область устойчивости и не определяет границу устойчивости полной задачи. Поэтому с точки зрения возникновения линейной неустойчивости опаснее симметричные возмущения.

Остановимся теперь на вопросе, случайно ли функция, определяющая корни огибающих, оказалась собственной функцией соответствующей задачи Штурма—Лиувилля для собственного значения, равного нулю? Вспомним определение огибающей как геометрического места точек, отвечающих бесконечно близким решениям задачи. Возьмем сосуд, бесконечно близкий по размеру к критическому, величина которого определяется точкой пересечения огибающей с осью ξ. Два стационарных решения задачи $\theta_1(\xi)$ и $\theta_2(\xi)$, отвечающие этим сосудам, будут также бесконечно близки друг к другу. Одно из них можно рассматривать как сумму другого решения и некоторого стационарного возмущения

$$\theta_1(\xi)=\theta_2(\xi)+\theta'(\xi). \qquad (3.25)$$

Если бы мы рассматривали устойчивость задачи по отношению к такому стационарному возмущению методом Фурье, раскладывая его в ряд вида (3. 13), то для того, чтобы получить функцию, не зависящую от времени, в одном из членов ряда должно быть $\lambda=0$. Таким образом, сосудам с размерами, соответствующими точкам пересечения огибающих с осью $\theta=0$, при исследовании решений задачи на устойчивость обязательно должно отвечать собственное значение задачи Штурма—Лиувилля, равное нулю.

Проведенный здесь анализ устойчивости стационарных решений теплового взрыва был выполнен в работе [10]. В последующих работах [11, 12] анализ устойчивости проводился для сосудов произвольной формы и функции тепловыделения более общего вида; о результатах этих исследований мы расскажем в следующем параграфе.

§ 4. Некоторые общие свойства решений стационарной теории теплового взрыва в сосудах произвольной формы

Как мы видели, аналитическая теория теплового взрыва детально разработана для симметричных сосудов. Для сосудов произвольной формы возможности аналитического исследования сильно ограничены. Тем не менее можно-

доказать, что в достаточно малых сосудах всегда существует решение задачи и оно устойчиво — факт, ясный из физических соображений.

Решение задачи Дирихле

$$\Delta\theta + 2e^{\theta} = 0, \tag{4.1}$$

$$\theta|_S = 0 \tag{4.2}$$

(S — граница замкнутой области V), как известно из теории уравнений в частных производных, эквивалентно решению интегрального уравнения

$$\theta(\bar{x}) = \frac{1}{\pi}\int\limits_V G(\bar{x}, \bar{y})\, e^{\theta(\bar{y})} d\bar{y}, \tag{4.3}$$

где $\bar{x}$, $\bar{y}$ — векторы, определяющие положение точек в объеме сосуда, а $G(\bar{x}, \bar{y})$ — функция Грина оператора Лапласа для задачи Дирихле, $G(\bar{x}, \bar{y}) > 0$. Для конкретности рассмотрим плоский случай, хотя все результаты справедливы и для трехмерных задач.

Если существует решение задачи (4. 1), (4. 2) для некоторого сосуда, то оно существует также для любого сосуда, вписанного в первый. Чтобы доказать это утверждение, нужно убедиться, что, если интегральное уравнение

$$\theta = \frac{1}{\pi}\int\limits_V G e^{\theta} d\bar{y} \tag{4.4}$$

имеет решение, то и уравнение

$$\theta = \frac{1}{\pi}\int\limits_{V' \subset V} G' e^{\theta} d\bar{y}' \tag{4.5}$$

тоже имеет решение (значок $'$ относится к вложенному сосуду).

Если θ_0 — решение уравнения (4. 4), то множество $0 \leqslant \theta \leqslant \theta_0$ переходит в себя, если к нему применить оператор $\frac{1}{\pi}\int\limits_V G e^{\theta} d\bar{y}$. Действительно,

$$0 \leqslant \int\limits_V G e^{\theta} d\bar{y} \leqslant \int\limits_V G e^{\theta_0} d\bar{y} = \theta_0. \tag{4.6}$$

Покажем теперь, что и оператор

$$\int\limits_{V' \subset V} G' e^{\theta} d\bar{y}' \tag{4.7}$$

также переводит это множество в себя. Для этого достаточно убедиться, что

$$\int\limits_{V' \subset V} G' e^{\theta} d\bar{y}' \leqslant \int\limits_{V' \subset V} G e^{\theta} d\bar{y} \tag{4.8}$$

или что

$$G'(\bar{x}, \bar{y}) \leqslant G(\bar{x}, \bar{y}). \tag{4.9}$$

Воспользуемся представлениями функции Грина для плоского случая в виде

$$G(\bar{x}, \bar{y}) = +\frac{1}{2\pi} g(\bar{x}, \bar{y}) + \frac{1}{2\pi}\ln\frac{1}{r(\bar{x}, \bar{y})}, \tag{4.10}$$

$$G'(\bar{x}, \bar{y}) = +\frac{1}{2\pi} g'(\bar{x}, \bar{y}) + \frac{1}{2\pi} \ln \frac{1}{r(\bar{x}, \bar{y})}, \tag{4.11}$$

где r — расстояние между точками $\bar{x}$ и $\bar{y}$; $g(\bar{x}, \bar{y})$, $g'(\bar{x}, \bar{y})$ — гармонические функции, обращающиеся в нуль на границе области (здесь точки $\bar{x}$, $\bar{y}$ выбираются в подобласти $V' \subset V$). Из основных свойств функции Грина [8, 9] следует, что на границе области V' имеет место неравенство

$$G'|_{S'} \leqslant G|_{S'} \tag{4.12}$$

или

$$g'|_{S'} \leqslant g|_{S'}.$$

На основании свойства гармонической функции принимать минимальные и максимальные значения на границе области следует, что

$$g' \leqslant g \tag{4.13}$$

для всех точек $\bar{x}$, $\bar{y}$, входящих в подобласть V.

Итак, если существует стационарное решение для некоторого сосуда, то оно существует и для вложенного сосуда. Этот результат был получен в работе [13] и впоследствии в работе [11], в которой применялся другой способ доказательства.

Заключая данный сосуд произвольной формы между двумя симметричными сосудами, можно получать оценки для верхнего и нижнего размеров сосуда [13] (см. также [14]).

Проведенные рассуждения можно провести и для более общей постановки задачи, когда вместо члена $2e^{\theta}$ в уравнении (4. 1) рассматривается общий вид функции тепловыделения $\varphi(\theta)$, обладающей свойствами $\varphi \geqslant 0$, $d\varphi/d\theta \geqslant 0$ [11, 13].

Покажем, что рассмотренные решения задачи являются устойчивыми по отношению к бесконечно малым возмущениям, если предполагать, что $\varphi(\theta) \geqslant 0$, $d\varphi/d\theta \geqslant 0$, $d^2\varphi/d\theta^2 \geqslant 0$.

Решение нестационарного уравнения теплопроводности

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \Delta\theta + \varphi(\theta), \qquad \theta|_S = 0 \tag{4.14}$$

будем искать в виде

$$\theta = \theta_0(\bar{x}) + \theta'(\bar{x}, \tau), \tag{4.15}$$

где $\theta'(\bar{x}, \tau)$ — малое возмущение. Начальные и граничные условия для $\theta'(\bar{x}, \tau)$ имеют вид

$$\theta'(\bar{x}, 0) = f(\bar{x}), \qquad \theta'|_S = 0. \tag{4.16}$$

Учитывая малость $\theta'(\bar{x}, \tau)$, получаем уравнение

$$\frac{\partial\theta'}{\partial\tau} = \Delta\theta' + \frac{d\varphi(\theta_0)}{d\theta}\theta'. \tag{4.17}$$

Будем искать решение этого уравнения в виде ряда

$$\theta' = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \Psi_n(\bar{x}) e^{-\lambda_n \tau}, \quad \Psi_n|_S = 0. \tag{4.18}$$

Тогда функция Ψ_n из каждого члена ряда удовлетворяет уравнению

$$\Delta\Psi_n + \left(\frac{d\varphi(\theta_0)}{d\theta} + \lambda_n\right)\Psi_n = 0, \qquad \Psi_n|_S = 0. \tag{4.19}$$

Таким образом, исследование устойчивости свелось к краевой задаче типа Штурма—Лиувилля (многомерный аналог). Начальному условию всегда можно удовлетворить, так как известно, что система собственных функций этой задачи полна.

Если в спектре собственных значений все $\lambda_n > 0$, то исследуемое решение θ_0 устойчиво, если же найдется хотя бы одно $\lambda_n < 0$, то решение неустойчиво. Из теории краевых задач Штурма—Лиувилля известно, что $\lambda_0 \leqslant \lambda_n$. Поэтому для ответа на вопрос об устойчивости достаточно лишь знать знак λ_0.

Из теории краевых задач для уравнений второго порядка [8, 9] известно, что если сравнить собственные значения задачи

$$\Delta\Psi + [g(x) + \lambda]\Psi = 0, \qquad x \in V, \qquad \Psi|_S = 0 \tag{4.20}$$

с собственными значениями другой задачи, в которой сохраняются область и граничные условия, а $g(x)$ заменяется другой функцией, то каждое собственное значение не возрастает при увеличении $g(x)$.

Известно также, что если сравнить собственные значения задачи (4. 20) с собственными значениями задачи, в которой область V заменена областью $V' \subset V$ (условие $\Psi=0$ ставится на границе области V'), а функция $g(x)$ остается прежней, то при увеличении области собственные значения не возрастают.

В нашей задаче, которая свелась к исследованию уравнения (4. 19), принимая во внимание, что $d^2\varphi/d\theta^2 \geqslant 0$, имеем

$$\frac{d\varphi(\theta_0)}{d\theta} \leqslant \frac{d\varphi(\bar\theta)}{d\theta} = m, \tag{4.21}$$

где $\bar\theta$ — верхняя граница множества θ $(0 \leqslant \theta \leqslant \bar\theta)$.

Подставляя m вместо $d\varphi/d\theta$ в уравнение (4. 19), приходим к задаче

$$\Delta\Psi_n + \lambda_n'\Psi_n = 0, \qquad \lambda_n' = m + \lambda_n, \qquad \Psi_n|_S = 0. \tag{4.22}$$

Для этой, существенно более простой линейной задачи из теории задачи Дирихле известно, что

$$\lambda_n' > 0. \tag{4.23}$$

Покажем, что при непрерывном уменьшении диаметра области V λ_n' стремится к бесконечности при любом $n \geqslant 0$. Для этого найдем решение для квадрата со стороной a, который включает в себя область V. Для квадрата решение имеет вид [8, 9]

$$\lambda_0' = 2\pi^2/a^2, \tag{4.24}$$

стремящееся к бесконечности с уменьшением a. Из приведенных выше сведений из теории краевых задач следует, что это остается справедливым и для области V, когда ее диаметр стремится к нулю. При достаточно малой области V λ_0' станет больше m, и, стало быть, λ_0 задачи (4. 20) станет положительным.

Вернемся теперь к исходной задаче (4. 19), которая, по предположению, ставится для такой малой области V. Так как $d\varphi/d\theta \leqslant m$, то в силу первого из приведенных общих утверждений первое собственное значение задачи (4. 19) не меньше первого собственного значения задачи (4. 20) и, стало быть, оно также положительно, т. е. решение является устойчивым.

Так же легко доказывается, что, если существует устойчивое решение задачи

$$\Delta\theta + \varphi(\theta) = 0, \quad \theta|_S = 0 \tag{4.25}$$

при приведенных выше ограничениях на функцию $\varphi(\theta)$, решение этой задачи в области $V' \subset V$ тоже устойчиво. Действительно, в силу того, что

$$V' \subset V \tag{4. 26}$$

и

$$\frac{d\varphi(\theta_0')}{d\theta} \leqslant \frac{d\varphi(\theta_0)}{d\theta}, \tag{4. 27}$$

нулевое собственное значение, отвечающее решению $\theta_0' \leqslant \theta_0$, положительно.

§ 5. Численное исследование теплового взрыва. Эксперименты

Стационарная теория теплового взрыва, являясь теорией асимптотической, базируется на ряде предположений, которые требуют обоснования и проверки. Средством расширения области применимости теории и выяснения ее возможностей является численное интегрирование общей нестационарной системы уравнений. В расчетах проверялась эффективность преобразования Д. А. Франк-Каменецкого [15], выяснялось влияние выгорания реагирующего вещества на критические условия взрыва [16—20], учитывалось влияние конвекции горючей смеси [21, 22] и других факторов. В этих исследованиях большую роль сыграли работы А. Г. Мержанова, его учеников и сотрудников.

Наиболее детальные расчеты были проведены в работе [20], в которой было выполнено интегрирование полной, с учетом выгорания реагирующего вещества по закону Аррениуса следующей системы уравнений (она записана сразу в безразмерных переменных):

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{1}{\xi^{\nu}}\frac{\partial}{\partial\xi}\xi^{\nu}\frac{\partial\theta}{\partial\xi} + 2\left(\frac{a}{a_0}\right)^n e^{\theta/(1+\beta\theta)}, \tag{5. 1}$$

$$\frac{\partial a}{\partial\tau} = -\tilde{\gamma}\left(\frac{a}{a_0}\right)^n e^{\theta/(1+\beta\theta)} \tag{5. 2}$$

($\beta = RT_0/E$, $\tilde{\gamma} = 2RT_0^2\rho c/QE$, $\tau = t/\tau_r$) с начальными и граничными условиями

$$\tau = 0, \quad \theta = 0, \quad a = a_0; \quad \xi = 0,$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = 0; \quad \xi = \xi_0, \quad \frac{\partial\theta}{\partial\xi} = -\mathrm{Nu}'\,\theta \tag{5. 3}$$

(обозначения, помимо указанных, те же, что использовались ранее, см. (2. 2), (2. 3), (3. 2)), α — коэффициент ньютоновского теплообмена на границе сосуда.

Расчеты проводились в широком диапазоне изменения параметров: $0{,}707\xi_{*c} \leqslant \xi_0 \leqslant 3{,}162\ \xi_{*c}$ (ξ_{*c} — критический размер сосуда, определяемый в результате численных расчетов), $0{,}001 \leqslant \mathrm{Nu}' < \infty$, $0 \leqslant \tilde{\gamma} \leqslant 0{,}02$, $0 \leqslant \beta \leqslant 0{,}05$, $\nu = 0, 1, 2$. На рис. 2.8 представлены типичные кривые развития процесса во времени при различных размерах сосуда $\xi_0 = 0{,}8660$ (кривая *1*), 0,7746 (*2*), 0,7071 (*3*), 0,6928 (*4*), 0,6892 (*5*), 0,6886 (*6*), 0,6880 (*7*), 0,6873 (*8*), 0,6708 (*9*), 0,5000 (*10*) и при $\nu = 0$ (плоский сосуд), $\beta = 0$, $\tilde{\gamma} = 0{,}01$, $\mathrm{Nu}' = \infty$ ($\theta(\xi_0) = 0$).

По теории Д. А. Франк-Каменецкого в плоском сосуде переход от квазистационарного режима протекания реакции к взрыву при изменении параметра ξ_0 происходит скачком при $\xi_* = 0{,}66$. Выгорание приводит к уменьшению скорости тепловыделения в сосуде и, следовательно, к увеличению кри-

тического размера сосуда. Численные расчеты для приведенных значений параметров дают для критического размера сосуда величину $\xi_{*c}=0{,}688$. При учете выгорания переход от одного режима протекания реакции к другому происходит непрерывно, ширина переходной области увеличивается с увеличением выгорания (параметра $\tilde{\gamma}$). Однако сама она очень узка по сравнению с областью квазистационарного протекания реакции.

Численные расчеты, выполненные в работе [20], позволяют также проследить влияние выгорания и на другие характеристики теплового взрыва и уточнить их определения. Например, предвзрывной разогрев (наибольший стационарный разогрев системы) — понятие, естественным образом возникающее в стационарной теории теплового взрыва, при учете выгорания не

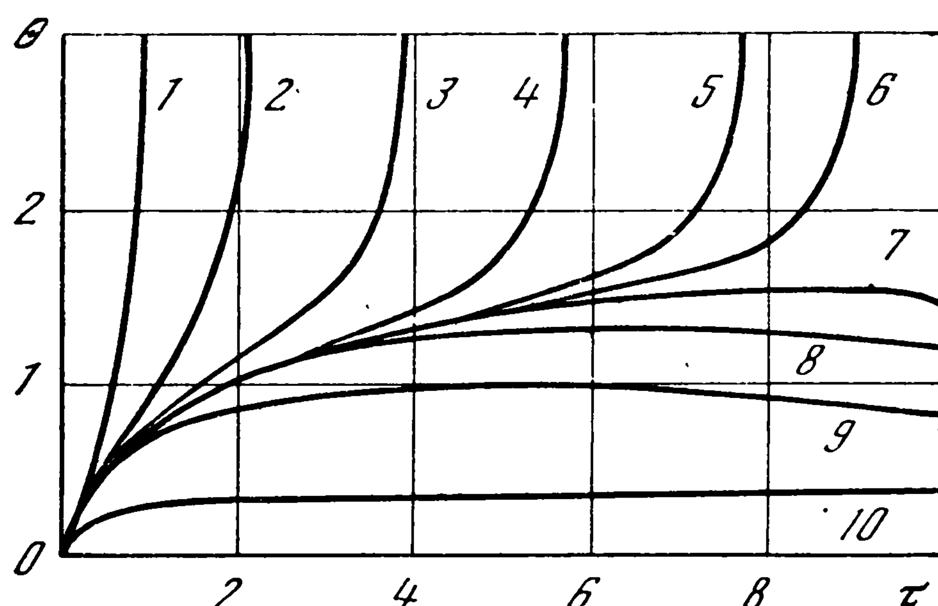


Рис. 2.8

Временна́я зависимость температуры в фиксированной точке сосуда при различных размерах сосуда (по результатам численных расчетов [20])

Кривые *1—6* соответствуют взрыву, кривые *7—10* — медленному протеканию реакции

может быть строго определено. При увеличении ξ_0 максимальная температура θ_m в центре сосуда непрерывно возрастает и превышает значение температуры θ_*, вытекающее из стационарной теории, — см. рис. 2.9, на котором изображена зависимость $\theta_m(\xi_0)$ при $\nu=1$, $\beta=0{,}03$, $\tilde{\gamma}=0{,}01$, $\mathrm{Nu}'=2$ (для этих параметров $\theta_*=1{,}6$). Следует отметить, что большие разогревы $\theta_m > \theta_*$ возникают в очень узком интервале изменения размера сосуда ξ_0 и поэтому на практике должны наблюдаться редко. Поэтому довольно часто наблюдающиеся в экспериментах повышенные разогревы вещества требуют тщательного анализа причин явления. Так, при тепловом взрыве расплавленного тетрила [23] повышенные значения θ_m наблюдаются, как оказалось, из-за конвективного механизма теплопередачи, обусловленного перемешиванием реагирующего вещества пузырьками продуктов разложения тетрила [24].

Критический размер сосуда, по данным расчетов, целесообразно определять, используя зависимость $\theta_m(\xi_0)$; ему отвечает максимальное значение производной функции $\theta_m(\xi_0)$ (см. рис. 2.9). Обработав результаты большого числа вариантов, авторы работы [20] предложили следующую аппроксимационную формулу, которая позволяет с 10%-ной точностью рассчитывать размер сосуда:

$$\xi_{*c}^2=\xi_*^2\varphi_1(\mathrm{Nu}')\,\varphi_2(\tilde{\gamma})\,\varphi_3(\beta). \qquad (5.4)$$

Здесь ξ_* — критический размер сосуда, определяемый по стационарной теории ($\nu=0-\xi_*=0{,}66$; $\nu=1-\xi_*=1$; $\nu=2-\xi_*=1{,}29$); функция φ_1 получена в стационарной теории теплового взрыва с учетом ньютоновского теплообмена на стенках сосуда (см. [6]) и дается формулой (2.73); функция $\varphi_2(\gamma)=1+$ $+2{,}4\,(\tilde{\gamma}/2)^{2/3}$, учитывающая влияние выгорания реагента, приближенно получена Д. А. Франк-Каменецким [2] (численные расчеты привели к незначительному уточнению коэффициента перед $\tilde{\gamma}^{2/3}$); функция $\varphi_3(\beta)=1+\beta$ сле-

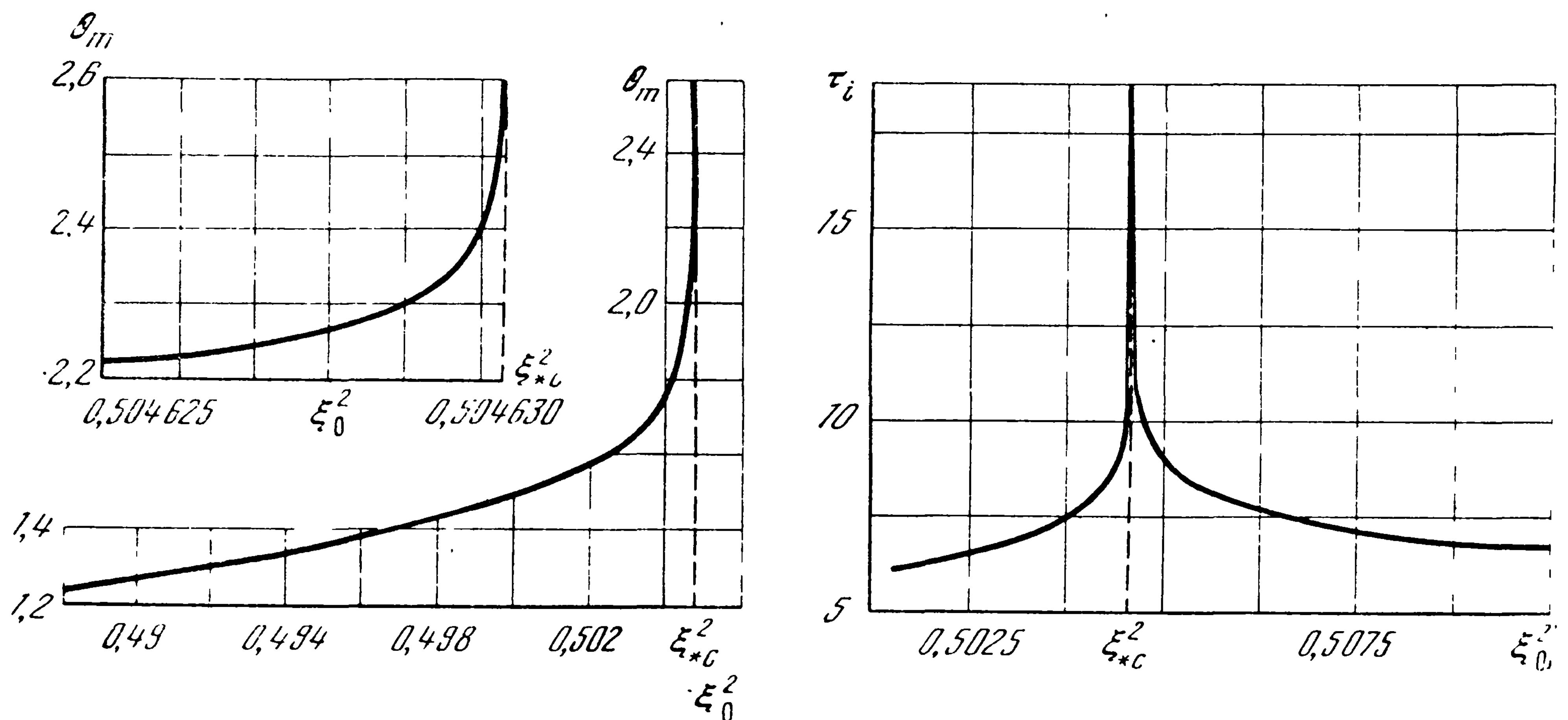


Рис. 2.9

Максимальный разогрев реагирующей смеси при различных размерах сосуда [20]

Рис. 2.10

Зависимость периода индукции теплового взрыва от размера сосуда [20]

дует из обработки численных расчетов работы Паркса (J. R. Parks) [15], который исследовал влияние параметра β на критические условия теплового взрыва и показал, что уже при $E/RT_0=20$ преобразование Д. А. Франк-Каменецкого дает малые погрешности.

В работе [20] проанализирован также вопрос о периоде индукции теплового взрыва. В аналитической теории эта величина определяется как время достижения предвзрывного разогрева θ_*, при этом предполагается, что время протекания процесса при $\theta > \theta_*$ мало по сравнению с периодом индукции. При учете выгорания это определение нуждается в уточнении, так как временем протекания процесса при $\theta > \theta_*$ нельзя пренебрегать (см. рис. 2.8). В этом случае период индукции τ_i целесообразно определять как время достижения максимума скорости реакции.

Зависимость $\tau_i(\xi_0)$ представлена на рис. 2.10 при $\nu=1$, $\beta=0{,}03$, $\tilde{\gamma}=0{,}01$, $\mathrm{Nu}'=2$. При $\xi_0=\xi_{*c}$ период индукции достигает максимума, $\tau_i=\tau_{im}$, при приближении к которому с обеих сторон функция $\tau_i(\xi_0)$ резко возрастает. Величина τ_{im} сильно зависит от $\tilde{\gamma}$ (в частности, при $\tilde{\gamma}=0$ $\tau_{im}=\infty$ — см. формулу (2. 67) главы 1). В работе [20] на основании численных расчетов предложена следующая аппроксимирующая формула, описывающая зависимость периода индукции от параметров системы в интервале $1{,}049 \leqslant \xi_0^2/\xi_{*c}^2 \leqslant 3{,}162$:

$$\tau_i=\tau_{ia}(\beta)\, f_1(\xi_0^2/\xi_{*c}^2,\ \tilde{\gamma})\, f_2(\nu,\ \mathrm{Nu}',\ \xi_0^2/\xi_{*c}^2), \qquad (5.5)$$

где $\tau_{ia}={}^1/_2\,(1+2\beta)$ — адиабатический период индукции, не зависящий от параметра $\tilde{\gamma}$ в указанном интервале его изменения; функция

$$f_1=1+0{,}62\,\frac{1-4\,(\xi_{*c}/\xi_0)^4\sqrt{\tilde{\gamma}/2}}{((\xi_0/\xi_{*c})^2-0{,}95)^{0,9}} \qquad (5.6)$$

описывает основную зависимость τ_i от параметра $(\xi_0/\xi_{*c})^2$, характеризующего удаление от предела самовоспламенения при $Nu' \to 0$ для разных $\tilde{\gamma}$; функция

$$f_2 = 1 + Nu' \frac{1 + 1{,}5\nu\,(1 - 0{,}1\,(\xi_0/\xi_{*c})^2)}{16\,(1 + Nu')} \qquad (5.7)$$

учитывает влияние формы сосуда и характер теплообмена.

Теория теплового взрыва широко используется для исследования кинетических характеристик взрывчатых систем.

Подробное сопоставление опытных данных и теоретических результатов по пределам воспламенения было проведено Д. А. Франк-Каменецким [2]. Для реакций распада метилнитрата $2CH_3ONO_2 = CH_3OH + CH_2O + 2NO_2$, окисления сероводорода $2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$, распада азометана $(CH_3)_2N_2 = C_2H_6 + N_2$ (самовоспламенение в этой системе изучалось также в [25]) получилось хорошее совпадение экспериментальных и теоретических значений предела взрыва. Такое же хорошее согласие с опытом было получено для третьего предела воспламенения гремучей смеси при атмосферном давлении; здесь проводилось сравнение экспериментальной зависимости температуры воспламенения от диаметра сосуда [26, 27] с теоретической —рис. 2.11 [2].

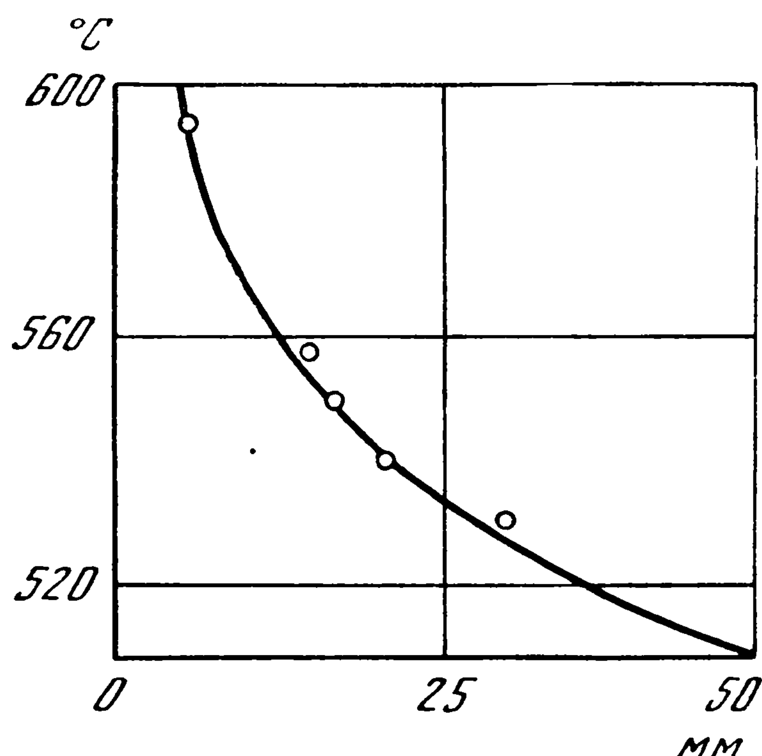


Рис. 2.11

Зависимость температуры воспламенения гремучей смеси от диаметра сосуда
Сплошная кривая — теоретическая зависимость, кружки — экспериментальные результаты работ [26, 27]

Теория теплового взрыва позволила также предсказать положение предела воспламенения для ряда веществ, тепловой взрыв которых ранее не наблюдался. Д. А. Франк-Каменецким, например, было предсказано тепловое воспламенение при распаде закиси азота $2N_2O = 2N_2 + O_2$, которое затем экспериментально наблюдалось в работе [28] и по своим количественным характеристикам оказалось весьма близким к теоретическим зависимостям.

С помощью теории теплового взрыва часто удается ответить на вопрос о природе (цепной или тепловой) самовоспламенения. Э. А. Блюмберг и Д. А. Франк-Каменецкий [29], сопоставляя кинетические кривые изменения давления при взрывном распаде ацетилена с теоретическими, установили тепловую природу взрыва. По положению предела воспламенения был определен механизм реакции, заключающийся в димеризации ацетилена, и ее тепловой эффект, что позволило на основании термохимических расчетов предсказать химическое строение образующегося димера (им оказался циклобутадиен [30]).

А. И. Сербинов [31], обрабатывая экспериментальные зависимости периода индукции от температуры в соответствии с теорией теплового взрыва, установил константу скорости и энергию активации разложения нитроглицерина. Кинетика гетерогенных каталитических реакций по условиям воспламенения изучалась в работе [32].

Приведенные здесь результаты, иллюстрирующие хорошее подтверждение теории теплового взрыва опытными данными и значение теории для изучения кинетики взрывчатых систем, составляют лишь небольшую часть боль-

шого экспериментального материала, накопившегося к настоящему времени. Отметим, что интересные результаты может дать детальное сравнение теоретических выводов и опытных данных для систем, в которых тепловой взрыв происходит в результате сложных и цепных реакций. Соответствующие теоретические исследования интенсивно развиваются в последнее время [33—37].

§ 6. Применение идеи теплового взрыва в механике полимеров

Идея теплового взрыва, сформулированная Н. Н. Семеновым [38], который использовал аналогию с исследованным им ранее тепловым пробоем диэлектриков [39] (следует упомянуть также работу В. А. Фока [40]), оказалась, в свою очередь, чрезвычайно плодотворной и в других областях науки.

Явления, аналогичные тепловому взрыву, а также другим явлениям, наблюдающимся при горении, были подмечены для различных процессов, сопровождающихся выделением тепла, — термоядерных превращений [41—42], электрических и оптических разрядов [43—46], теплового тушения люминесценции [47—48], образования твердых растворов [49], спекания порошков металлов [50] и других. Более подробно с тепловыми явлениями типа горения в физических, механических и химических процессах можно ознакомиться, обратившись к обзорной работе А. Г. Мержанова и Э. Н. Руманова [51]. Мы же расскажем здесь о применении идеи теплового взрыва в механике полимеров.

В 1965 г. А. Н. Бостанджиян, А. Г. Мержанов и С. И. Худяев [52] открыли и исследовали интересное явление гидродинамического теплового взрыва (в этой связи следует также упомянуть работу Грунтфеста (Gruntfest I. J.), Юнга (Young J. P.) и Джонсона (Johnson N. L.) [53]), важного при анализе течений расплавов полимеров.

Это явление может быть проиллюстрировано следующим образом. Рассмотрим установившееся течение полимерного расплава в бесконечной трубе радиуса r_0. Будем считать, что тепловое сопротивление стенок трубы мало, так что на стенках трубы поддерживается постоянная температура, равная температуре окружающей среды.

Уравнения движения и энергии записываются в виде

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\mu\frac{\partial u}{\partial r}\right)-\frac{\partial}{\partial x}p=0, \qquad \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{\mu}{\lambda J}\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2=0, \tag{6.1}$$

где u — скорость течения, направленная вдоль оси трубы x, T — температура, J — механический эквивалент тепла, λ — коэффициент теплопроводности. Стационарную задачу можно рассматривать как при заданном перепаде давлений на трубе, так и при заданном расходе полимерного расплава. Для вязкости полимерного расплава μ в определенном приближении [54] справедлива аррениусовская зависимость от температуры

$$\mu=\mu_0 \exp(E/RT). \tag{6.2}$$

И здесь также разогрев мал, так что можно применить преобразование Д. А. Франк-Каменецкого и записать зависимость вязкости от температуры в виде

$$\mu=\mu_0 \exp(E/RT_0)\exp(-E(T-T_0)/RT_0^2). \tag{6.3}$$

Вводя безразмерные величины

$$\xi=\left(\frac{r}{r_0}\right)^2, \qquad \theta=\frac{(T-T_0)E}{RT_0^2}, \qquad \chi=\frac{(\partial_x P)^2 r_0^4}{16\mu_0\lambda J}\frac{E}{RT_0^2}\exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right), \tag{6.4}$$

получим для определения безразмерной избыточной температуры θ краевую задачу

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2}+\frac{1}{\xi}\frac{d\theta}{d\xi}+\chi e^{\theta}=0, \qquad \theta(1)=0, \qquad \left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)_{\xi=0}=0. \tag{6.5}$$

Перефразируя результаты, изложенные в § 2, можно получить, что решение этой задачи существует только для $\chi<\chi_*=2$. Это условие определяет критические значения параметров, при достижении которых стационарное течение полимерных расплавов в трубе становится невозможным — возникает хорошо известное на практике явление колебательного режима течения.

В механике полимеров имеется еще один интересный аналог явления теплового взрыва, открытый независимо Шэпери (Schapery R. A.) [55] и В. И. Коробовым и С. Б. Ратнером [56]. Мы рассмотрим здесь несколько усложненную ситуацию [57], связанную с явлением так называемой тепловой виброползучести. Пусть цилиндрический образец из полимерного материала подвержен совместному действию статической основной осевой нагрузки τ и малой вибрационной осевой догрузки $P=\sigma_0\sin\omega t$. Для полимеров характерна существенная вязкоупругость, которая приводит под действием добавочной вибрационной нагрузки к существенному тепловыделению. Интенсивность тепловыделения в единице объема за единицу времени составляет $\sigma_0^2\,\omega J''/2$, где величина J'' — так называемая податливость потерь — представляет собой характеристику материала, зависящую от температуры и частоты колебаний нагрузки. В определенном диапазоне параметров можно представить величину J'' в виде

$$J''=\frac{K}{\omega^n}\exp\left[\beta'(T-T_0)\right] \tag{6.6}$$

(например, для пластифицированного поли-н-бутилметакрилата в некотором диапазоне температур $K=5\cdot10^{-6}$ СГС, $n=0{,}9$, $\beta'=0{,}26$ 1/С), так что уравнение энергии для длинного цилиндрического образца записывается в виде

$$\rho c\frac{\partial T}{\partial t}=\lambda\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{K}{2}\sigma_0^2\omega^{1-n}\exp\left[\beta'(T-T_0)\right] \tag{6.7}$$

с начальными и граничными условиями

$$t=0, \qquad T=T_0; \qquad r=r_0, \qquad \frac{\partial T}{\partial r}+h(T-T_0)=0;$$

$$r=0, \qquad \frac{\partial T}{\partial r}=0. \tag{6.8}$$

Здесь предполагается, что на границе образца имеет место ньютоновский теплообмен с окружающей средой. Температура образца растет со временем, приближаясь к стационарной, определяемой решением краевой задачи

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2}+\frac{1}{\xi}\frac{d\theta}{d\xi}+\chi e^{\theta}=0, \tag{6.9}$$

$$\xi=1,\quad \frac{d\theta}{d\xi}+\eta\theta=0;\qquad \xi=0,\quad \frac{d\theta}{d\xi}=0$$

$$(\theta=\beta'(T-T_0),\quad \xi=r/r_0,\quad \eta=h/r_0,\quad \chi=(\beta K/2\lambda)\,\sigma_0^2\omega^{1-n}r_0^2),$$

если это стационарное решение существует. Как видно, и здесь ситуация полностью соответствует картине теплового взрыва. Согласно полученным в § 2 результатам для обычного теплового взрыва (см. формулы (2.69)—(2.73)) стационарное решение существует, если

$$\chi<\chi_*=\frac{8s}{(1+s)^2}\exp\left(-\frac{4s}{\eta(1+s)}\right),\qquad s=\frac{2}{\eta}\sqrt{1+\frac{\eta^2}{4}},\tag{6.10}$$

так что условие $\chi=\chi_*$ определяет критические значения параметров (например, радиуса r_0 при данной амплитуде, частоте и интенсивности теплоотвода на стенке), при достижении которых начинается рост температуры, сопровождающийся размягчением материала, его тепловой деструкцией и т. д. Любопытно, что вибрационная нагрузка может быть малой (на порядок меньшей по амплитуде основной нагрузки), но ее действие может ускорить скорость роста деформации на несколько порядков.

Этим и другим явлениям в механике полимеров, аналогичным процессам горения и теплового взрыва, посвящен обзор [58].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Франк-Каменецкий Д. А.* Распределение температур в реакционном сосуде и стационарная теория теплового взрыва. — Докл. АН СССР, 1938, т. 18, № 7, с. 411—412; ЖФХ, 1939, т. 13, вып. 6, с. 738—755.
2. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М.: Наука, 1967. 491 с.
3. *Баренблатт Г. И.* § 15 в статье И. М. Гельфанда Задачи теории квазилинейных уравнений. — УМН, 1959, т. 14, вып. 2, с. 137—154.
4. *Худяев С. И.* О краевых задачах для некоторых квазилинейных эллиптических уравнений. — Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 4, с. 787—790.
5. *Вольперт А. И., Худяев С. И.* Анализ в классах разрывных функций. М.: Наука, 1975. 394 с.
6. *Барзыкин В. В., Мержанов А. Г.* Краевая задача в теории теплового взрыва. — Докл. АН СССР, 1958, т. 120, № 6 с. 1271.
7. *Thomas P. L.* On the thermal conduction equation for self-heating materials with surface cooling. — Trans. Faraday Soc., 1958, vol. 54, pt. 1, p. 60—65.
8. *Соболев С. Л.* Уравнения математической физики. 4-е изд. М.: Наука, 1966. 443 с.
9. *Титчмарш Э. Ч.* Разложения по собственным функциям, связанные с дифференциальными уравнениями второго порядка. М.: ИЛ, 1961. Т. 2. 555 с.
10. *Истратов А. Г., Либрович В. Б.* Об устойчивости решений в стационарной теории теплового взрыва. — ПММ, 1963, т. 27, вып. 2, с. 343—347.
11. *Сивашинский Г. И.* О существовании и устойчивости решений в стационарной теории теплового взрыва. — ПММ, 1967, т. 31, № 1, с. 137—139.
12. *Каганов С. А.* Об устойчивости стационарных решений в теории теплового взрыва.— ПММ, 1967, т. 31, № 6, с. 1081—1085.
13. *Каганов С. А.* К стационарной теории теплового самовоспламенения. — ПМТФ, 1963, № 1, с. 133—135.
14. *Boddington T., Gray P., Harvey D. J.* Thermal theory of spontaneous ignition: criticality in bodies of arbitrary shape. — Phil. Trans. Roy. Soc., 1971, vol. A 270, N 1207, p. 467—506.
15. *Parks J. R.* Criticality criteria for various configurations of a self-heating chemical as functions of activation energy and temperature of assembly. — J. Chem. Phys., 1960, vol. 34, N 1, p. 46—50.
16. *Zinn J., Mader C. L.* Thermal initiation of explosives. — J. Appl. Phys., 1960, vol. 31, N 2, p. 323—328.

17. *Gray P., Harper M. J.* The thermal theory of induction periods and ignition delays. — In: 7th Symp. Combust. London: Combust. Inst., 1959, p. 425—430.
18. *Мержанов А. Г., Абрамов В. Г., Гонтковская В. Т.* О закономерностях перехода от самовоспламенения к зажиганию. — Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 1, с. 156—159.
19. *Adler J., Enig J.* The critical conditions in thermal explosion theory with reactant consumption. — Combust. and Flame, 1964, vol. 8, N 2, p. 97—103.
20. *Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г., Худяев С. И.* К нестационарной теории теплового взрыва. — ПМТФ, 1964, № 3, с. 118—124.
21. *Штессель Э. А., Прибыткова К. В., Мержанов А. Г.* Численное решение задачи о тепловом взрыве с учетом свободной конвекции. — ФГВ, 1971, т. 7, № 2, с. 167—177.
22. *Прибыткова К. В., Худяев С. И., Штессель Э. А.* Исследование теплового самовоспламенения в условиях естественной конвекции. — В кн.: Тепломассообмен : Материалы V Всесоюз. конф. по тепломассообмену. Минск, 1976, т. 2, с. 20—29.
23. *Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И.* О теории теплового взрыва конденсированных взрывчатых веществ. — Докл. АН СССР, 1959, т. 124, № 2, с. 362—365.
24. *Мержанов А. Г., Абрамов В. Г., Дубовицкий Ф. И.* Кинетические условия теплового взрыва тетрила. — Докл. АН СССР, 1959, т. 128, № 6, с. 1238—1241.
25. *Gerry N. J., Kaufman F.* The explosive decomposition of azomethane. — In: 10th Symp. Combust. Pittsburgh: Combust. Inst., 1965, p. 227—235.
26. *Pease R. N.* — J. Amer. Soc., 1930, vol. 52, p. 5107.
27. *Зискин М. С.* О пределе воспламенения гремучего газа при атмосферном давлении. — Докл. АН СССР, 1942, т. 34, с. 279.
28. *Зельдович Я. Б., Яковлев В. И.* Тепловое самовоспламенение закиси азота. — Докл. АН СССР, 1938, т. 19, № 9, с. 693—701.
29. *Блюмберг Э. А., Франк-Каменецкий Д. А.* Термические реакции ацетилена. Взрывной распад ацетилена. — ЖФХ, 1947, вып. 11, с. 1289—1292.
30. *Франк-Каменецкий Д. А.* К химии пирогенетических смол. — Докл. АН СССР, 1942, т. 37, № 4, с. 153—155.
31. *Сербинов А. И.* Тепловой взрыв и изотермическое разложение взрывчатых веществ. — ЖФХ, 1959, т. 33, вып. 12, с. 2641—2648.
32. *Коган Ю. Б., Розловский А. Я., Слинько М. Г., Пономаренко А. Г.* Изучение кинетики гетерогенных каталитических реакций по условиям воспламенения: Кинетика и катализ. Реакции нулевого порядка, 1964, т. 5, с. 920—926; 2. Реакции произвольного порядка, 1964, т. 5, с. 1111—1118.
33. *Gray B. F.* Unified theory of explosions, cool flames and two-stage ignition. — Trans. Faraday Soc., 1969, vol. 65, N 8, p. 2133—2137.
34. *Азатян В. В., Гонтковская В. В., Мержанов А. Г.* Об условиях возникновения теплового взрыва при протекании разветвленно-цепных реакций. — ФГВ, 1973, № 2, с. 163—169.
35. *Абрамов В. Г., Ваганов Д. А., Самойленко Н. Г.* О критических условиях теплового взрыва в системах с последовательными реакциями. — Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 2, с. 351—355.
36. *Абрамов В. Г., Ваганов Д. А., Самойленко Н. Г.* О критических условиях теплового взрыва в системах с параллельными реакциями. — Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 1, с. 116—120.
37. *Гонтковская В. Т.* О критических условиях теплового взрыва в системах с разветвленно-цепными реакциями. — Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 4, с. 915—918.
38. *Семенов Н. Н.* К теории кинетики химических реакций. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1928, т. 50, № 6, с. 533—537.
39. *Inge L. D., Semenoff N. N., Walther A. F.* — Z. Phys., 1925, 32, S. 373.
40. *Фок В. А.* К тепловой теории электрического пробоя. — Тр. Ленингр. физ.-техн. лаб., 1928, т. 5, с. 52—71.
41. *Настоящий А. Ф.* Задача о термоядерном горении в ограниченной области. — Атомная энергия, 1972, т. 32, № 1, с. 43—47.
42. *Настоящий А. Ф., Шевченко Л. П.* Термоядерная волна горения в ограниченной плазме. — Атомная энергия, 1972, т. 32, № 6, с. 451—455.
43. *Велихов Е. П., Дыхне А. М.* — В кн.: Тр. VII симпоз. по ионизационным явлениям в газах. Белград, 1967, с. 47.
44. *Селезнева И. К.* Сферически симметричный оптический разряд как аналог диффузионного горения в смеси горючих газов. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 396—400.
45. *Райзер Ю. П.* Лазерная искра и распространение разрядов. М.: Наука, 1973. 308 с.
46. *Махвиладзе Г. М., Мышенков В. И.* Тепловой механизм увеличения нормальной скорости распространения пламени в допробойном электрическом поле. — ПМТФ, 1977, № 2, с. 29—38.

47. *Ramsden S. A., Savic P.* A radiative detonation model for the development of a laser induced spark in air. — Nature, 1964, vol. 203, p. 1217—1219.
48. *Макшанцев Б. И., Финкельбург В. М.* Тепловое распространение волны тушения люминесценции. — Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 6, с. 1281—1283.
49. *Блошенко В. Н., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г.* О воспламенении частиц металлов. — ФГВ, 1970, т. 5, № 4, с. 474—488.
50. *Лидоренко Н. С., Сидякин А. В.* О возможности возникновения теплового взрыва в тонких металлических порошках. — Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 3, с. 566—569.
51. *Мержанов А. Г., Руманов Э. Н.* Тепловые процессы типа горения в физике: Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1975. 21 с.
52. *Бостанджиян С. А., Мержанов А. Г., Худяев С. И.* О гидродинамическом тепловом взрыве. — Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 1, с. 133—136.
53. *Gruntfest I. J., Young J. P., Johnson N. L.* Temperatures generated by the flow of liquids in pipe. — J. Appl. Phys., 1964, vol. 35, N 1, p. 18—25.
54. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
55. *Schapery R. A.* Effect of cyclic loading on the temperature in viscoelastic media with variable properties. — AIAA Journal, 1964, vol. 2, N 5, p. 827—833.
56. *Коробов В. И., Ратнер С. Б.* Саморазогрев полимеров при многократной деформации. — Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 4, с. 824—828.
57. *Баренблатт Г. И., Козырев Ю. И., Малинин Н. И., Павлов Д. Я., Шестериков С. А.* О виброползучести полимерных материалов. — ПМТФ, 1965, № 5, с. 68—75; Докл. АН СССР, 1966, т. 166, № 4, с. 813—816.
58. *Баренблатт Г. И.* Методы теории горения в механике полимеров. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 15—23.

Глава

3

ИНИЦИИРОВАНИЕ ВОЛНЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГОРЮЧЕЙ СМЕСИ. СТАЦИОНАРНЫЕ ПОСТАНОВКИ ЗАДАЧ

Замечательным свойством экзотермических и цепных химических реакций является их способность распространяться на большие расстояния в виде волн химического превращения — пламен или детонационных волн. Возбудив реакцию в небольшом участке объема, можно создать необходимые условия для того, чтобы горючая смесь прореагировала во всем объеме.

Инициировать волну химической реакции—привести в действие механизм, переводящий скрытую химическую энергию реагирующих веществ в тепло, — можно различными способами: электрической искрой, лазерным пробоем в газе, путем контакта горючей смеси с нагретым телом, смешения с горячими продуктами сгорания, при помощи взрыва в газе конденсированного взрывчатого вещества, внесения в газовую смесь активных химических центров — атомов, радикалов, ионов (например, с помощью электрического разряда) и другими. Действие всех этих инициаторов основано на двух способах ускорения химического превращения: на повышении температуры газа — скорость реакции резко зависит от температуры — и на развитии цепного разветвления в реакциях с разветвленными цепями; часто эти механизмы действуют одновременно.

Инициирование волны химической реакции зависит от величины и формы начального очага реакции, создаваемого внешним источником энергии в виде тепла или запаса химически активных частиц. Существенную роль играет газодинамика течения вещества: находится ли газ в состоянии покоя или движется с определенной скоростью и деформирует очаг инициирования реакции.

Данная глава посвящена теории инициирования волны химического превращения при различных способах локальной интенсификации химической реакции; эта теория использует стационарную постановку задач и по своим идеям примыкает к стационарной теории теплового взрыва, изложенной в предыдущей главе.

Главный вопрос, на который необходимо ответить — происходит ли переход от химического превращения, стимулированного внешним источником энергии, к самоподдерживающемуся химическому процессу, в котором последовательно высвобождается химическая энергия горючей смеси. При этом четко разделяются две возможные постановки задачи: стационарная и нестационарная.

Первая, стационарная постановка задачи в теории инициирования волны химического превращения заключается в том, что рассматриваются условия, при которых экзотермическая и(или) цепная реакция, инициированная непрерывно действующим источником поджигания, может протекать в квази-

стационарном режиме — в этом режиме все выделяющееся в реакции тепло или образующиеся в ней активные центры отводятся из зоны реакции с необходимой скоростью, что и обеспечивает квазистационарное протекание реакции вблизи источника зажигания. Если такой режим оказывается невозможным, альтернативой ему является режим нестационарного протекания реакции с прогрессирующим (по крайней мере на начальном этапе) увеличением температуры очага воспламенения и(или) концентрации активных центров. Этот режим можно классифицировать как инициирование волны химического превращения, которая отходит от очага воспламенения и распространяется в пространстве горючей смеси. Отметим, что в излагаемой здесь теории устанавливается только условие невозможности квазистационарного протекания реакции. Дальнейшее развитие процесса, которое может привести, например, к формированию фронта (стационарного или нестационарного) нормально распространяющегося пламени или детонационной волны, в стационарной теории не обсуждается и может быть установлено либо путем исследования более сложной нестационарной задачи воспламенения, либо на основе экспериментальных наблюдений.

Другим вариантом стационарной постановки задачи о поджигании, который используется в § 4 этой главы, является рассмотрение стационарного состояния реагирующей системы, возникшего уже после того, как реакция завершилась. Если после завершения реакции сохраняются неиспользованными горючее и окислитель одновременно, то это означает, что произошло затухание очага реакции, инициированного внешним источником поджигания. Если же получается, что недостающий горючий компонент должен обязательно выгореть до конца, то это отвечает возникновению волны химического превращения.

Вторая, нестационарная постановка задачи состоит в исследовании возможности инициирования реакции путем быстрого воздействия (мгновенно проскочившая искра и т. п.).

Стационарные постановки задач значительно облегчают их аналитическое исследование и позволяют получать результаты в наглядной и простой форме; примеры подобных решений приводятся в этой главе. Но решение стационарных задач, как уже говорилось, необходимо дополнять анализом развития процесса инициирования во времени; для этой цели используются численные расчеты на электронно-вычислительных машинах, которые также приводятся в этой главе.

Материал этой главы не исчерпывает всех постановок задач о возникновении волны химического превращения от очага воспламенения; задачи, которые связаны с нестационарными режимами формирования волны горения, требуют знакомства с теорией распространения пламени, и поэтому о них будет рассказано дальше после изложения соответствующей теории (в § 5 главы 4).

Отметим еще, что для теоретического описания инициирования химической реакции активными центрами необходимо исходить из определенной кинетической схемы цепного превращения и поэтому в отличие от теплового механизма, где универсальность результатов диктуется аррениусовской зависимостью скорости тепловыделения от температуры, здесь такой универсальности достичь нельзя. Способ инициирования, вид вводимых в газовую смесь активных центров для каждой горючей смеси различны и их нужно в каждом случае рассматривать по отдельности.

§ 1. Поджигание горючей смеси нагретыми поверхностями

Если в реакционноспособное холодное вещество (оно может находиться в покое или в движении) поместить нагретое до высокой температуры твердое тело, то в тонком слое вблизи поверхности тела в прогревающемся веществе пойдет интенсивная химическая реакция. Выделяющееся в реакции тепло будет расходоваться на прогрев новых слоев холодного вещества, частично теплопроводностью может передаваться внутрь тела, кроме того, часть тепла будет идти на повышение температуры в зоне реакции. Возникает вопрос, при каких условиях зона интенсивной химической реакции «оторвется» от поверхности тела и начнет перемещаться по веществу, т. е.

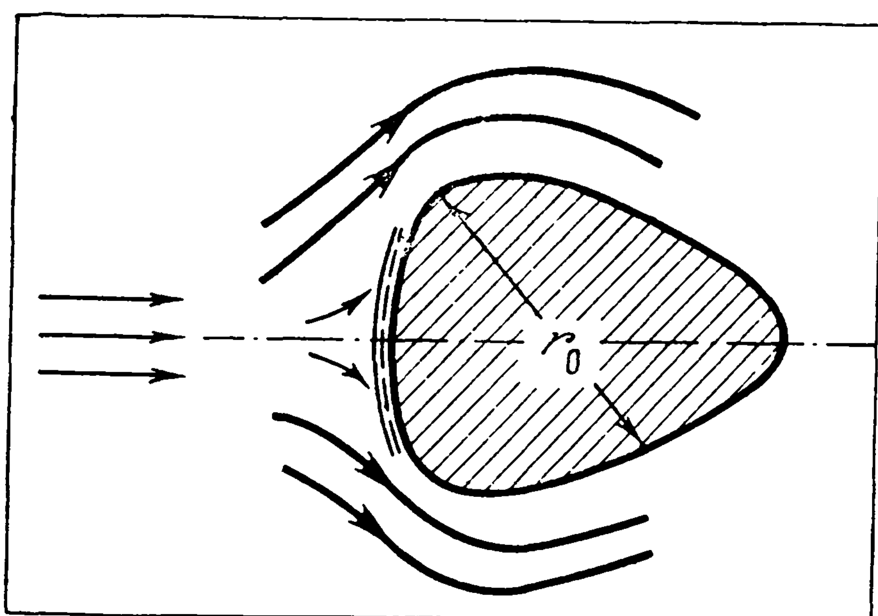


Рис. 3.1

Картина течения реагирующего газа вблизи затупленного нагретого тела
Зона химической реакции (между телом и пунктирной линией) расположена внутри пограничного слоя (сплошная линия), толщина которого намного меньше характерного размера тела

произойдет инициирование волны химического превращения? Ответ на этот вопрос заключается в следующем: наряду с очевидным требованием, чтобы температура поверхности тела была достаточно высокой, необходимо иметь достаточно малый теплоотвод от зоны химической реакции в холодные слои вещества; только в этом случае возникает прогрессирующее возрастание температуры в зоне реакции и переход к формированию волны горения.

В общем случае в задаче о поджигании движущейся горючей смеси накаленным телом можно выделить следующие характерные пространственные масштабы (см. рис. 3. 1): размер тела, толщина вязкого пограничного слоя, образующегося при обтекании тела горючей смесью, и ширина зоны химической реакции. Ясно, что если ширина зоны химической реакции окажется намного меньше толщины пограничного слоя, то структуру зоны химической реакции можно анализировать, пренебрегая движением газа вблизи тела, т. е. считая газ неподвижным. Если поверхность тела к тому же достаточно гладкая, т. е. радиус кривизны всех участков поверхности намного превосходит ширину зоны химической реакции, то можно считать поджигающую поверхность плоской. При выполнении этих условий задача существенно упрощается и сводится к задаче о поджигании неподвижного газа накаленной плоской поверхностью, которую мы рассмотрим в первом разделе этого параграфа.

Теория зажигания накаленной плоской поверхностью

Теория поджигания нагретым телом [1, 2] тесно связана со стационарной теорией теплового взрыва Д. А. Франк-Каменецкого. Нагляднее всего эта связь прослеживается при рассмотрении теплового взрыва в плоском сосуде с неодинаково нагретыми стенками (несимметричное воспламенение). Сначала мы ограничимся аррениусовской зависимостью скорости реакции от температуры, а затем проведем обобщение на случай произвольной функции тепловыделения.

Очевидно, что для возникновения теплового взрыва существенными являются скорость химической реакции и скорость выделения тепла при температурах, близких к температуре горячей стенки.

Если температура холодной стенки сильно отличается от температуры горячей, то скорость реакции на ней пренебрежимо мала, и реакцию можно не учитывать. Иными словами, вещество вблизи холодной стенки можно рассматривать как инертное, оно играет роль лишь проводника тепла, обеспечивая отвод тепла из зоны активной химической реакции в холодную стенку. Чем больше расстояние между стенками (ширина сосуда), тем меньше теплоотвод из зоны реакции и тем предпочтительнее условия для возникновения теплового взрыва. Взрыв, естественно, начнет развиваться вблизи горячей стенки, поэтому его можно рассматривать как поджигание реакционноспособной горючей смеси нагретой стенкой.

При исследовании критических условий поджигания будем пренебрегать выгоранием реагирующего вещества, т. е. считать, что соблюдены условия для выполнения промежуточной асимптотики в теории теплового взрыва (см. § 1 главы 2). Функция тепловыделения в этом случае определяется только температурой вещества.

Преобразуя функцию тепловыделения вблизи температуры горячей стенки T_s по Д. А. Франк-Каменецкому и вводя безразмерные переменные

$$\theta = (T - T_s)\, E/RT_s^2, \tag{1.1}$$

так что $\theta=0$ на поджигающей стенке,

$$\xi = \frac{x}{l}, \qquad l = \left(\frac{2RT_s^2\lambda}{QEk_s} e^{E/RT_s}\right)^{1/2} \tag{1.2}$$

($\xi=0$ фиксирует положение стенки, $k_s=k\,(T_s)$), сведем стационарное уравнение теплопроводности

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} + Qk(T)\, e^{-E/RT} = 0 \tag{1.3}$$

(обозначения те же, что в главе 2 (см. (2. 1)—(2. 3)) к уже рассматривавшемуся в теории теплового взрыва уравнению

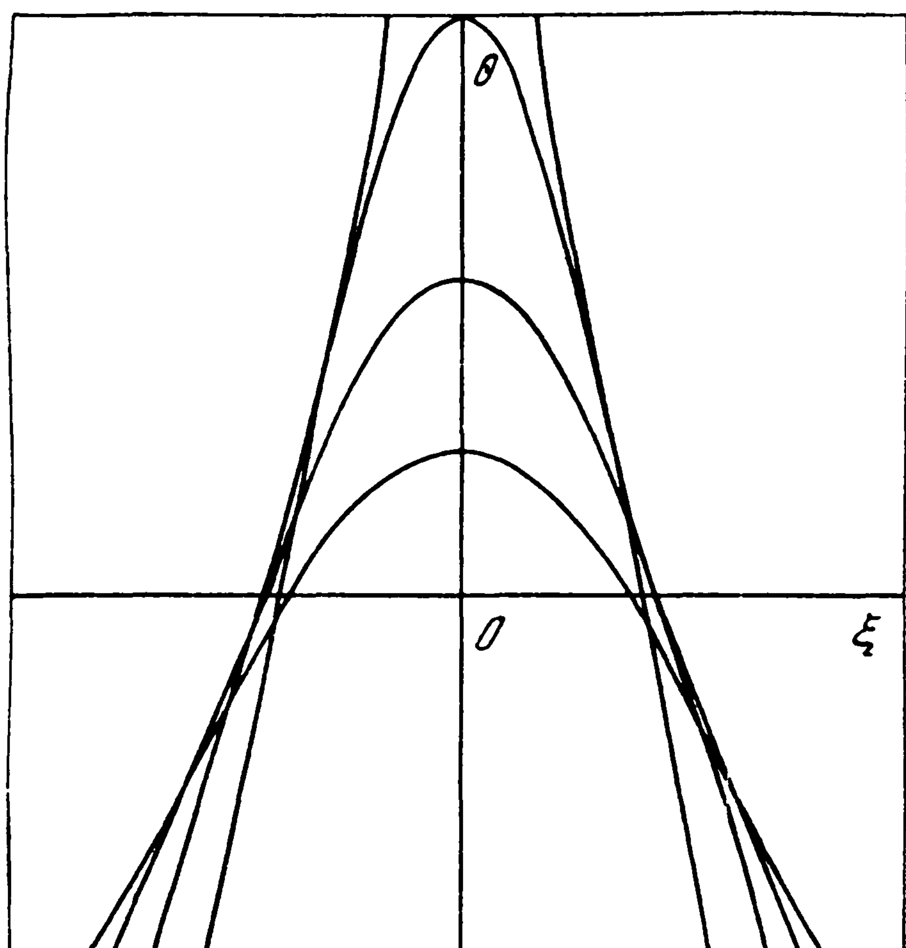
$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} + 2e^{\theta} = 0. \tag{1.4}$$

Обратимся к семейству интегральных кривых этого уравнения (см. соотношения (2. 7), (2. 17) главы 2). Ограничиваясь кривыми, максимум которых лежит при $\xi=0$ (все остальные кривые могут быть получены из них простым сдвигом по оси ξ), получим картину, представленную на рис. 3. 2. Чем выше максимум кривой, тем она круче в соответствии с бо́льшим значением $\exp\theta$ и тем больше производная температуры вдали от максимума, так как больше количество отводимого тепла.

Непосредственно воспользоваться рис. 3.2 для задачи о зажигании холодного реакционноспособного вещества плоской накаленной поверхностью нельзя, так как мы ограничились на этом рисунке только функциями, имеющими максимум в центре сосуда при $\xi=0$, т. е. симметричными относительно оси ординат, что возможно лишь при симметричных граничных условиях.

Рассмотрим семейство кривых, отвечающих граничному условию на горячей стенке

$$\theta=0 \quad \text{при} \quad \xi=0, \tag{1.5}$$



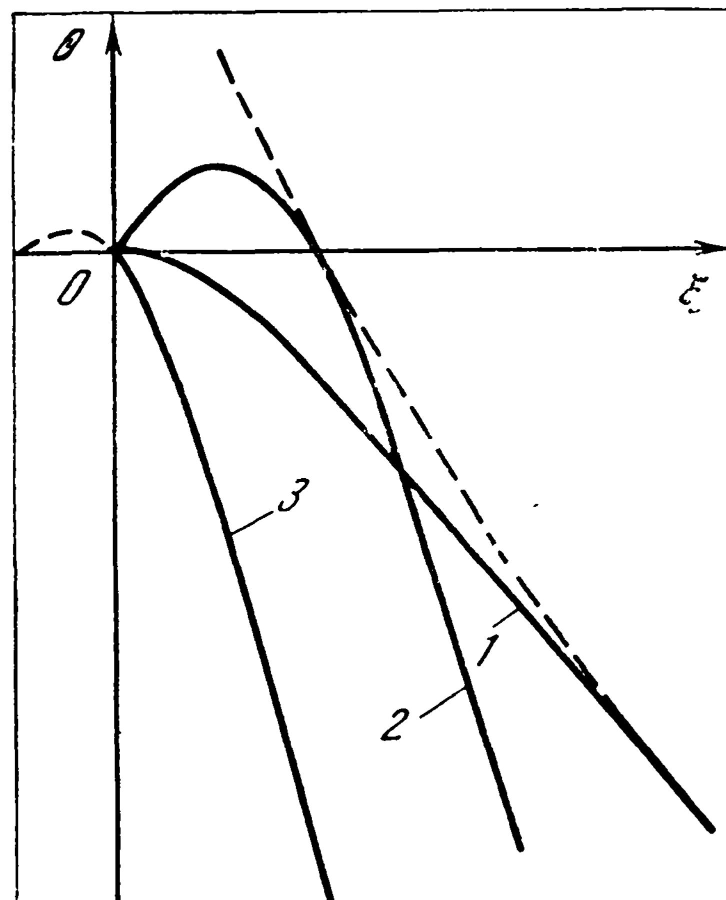


Рис. 3.2

Семейство интегральных кривых уравнения (1. 4)

Рис. 3.3

Стационарные распределения температуры вблизи накаленной плоской поверхности

Это семейство (рис. 3. 3) получается из предыдущего, изображенного на рис. 3. 2, соответствующим сдвигом пространственной координаты. Можно утверждать, что наименее круто спадает и, следовательно, выше всех остальных кривых на большом удалении от стенки располагается кривая, для которой точка $\xi=0$, $\theta=0$ есть максимум (кривая *1*, рис. 3. 3). Действительно, кривая *2* с положительной производной температуры у стенки достигает максимума при $\xi>0$. Кривую *3*, у которой производная в начале координат отрицательна, можно рассматривать как продолжение кривой, имеющей максимум слева, при $\xi<0$. Обе кривые *2* и *3* должны поэтому падать при больших ξ быстрее кривой *1* в соответствии с более высоким максимумом θ на кривых *2* и *3*. Таким образом, кривая *1*, отвечающая решению с нулевой производной на горячей стенке, при больших ξ асимптотически стремится к огибающей (пунктир на рис. 3.3) рассматриваемого семейства и, следовательно, задает предельную зависимость расстояние — температура холодной стенки на пределе воспламенения (ниже это утверждение будет доказано строго).

Итак, при больших расстояниях между стенками, температура одной из которых значительно больше другой, задача сводится к решению уравнения (1. 4) с граничным условием (1. 5) на горячей стенке и условием

$$\xi \to \infty, \qquad -\frac{d\theta}{d\xi}=q \qquad (1.6)$$

вдали от нее. Здесь q — теплоотвод от зоны химической реакции в холодный газ.

Из приведенных выше рассуждений следует, что при больших значениях q, когда выделяющееся в реакции тепло успевает отводиться в холодные слои газа, решение стационарной задачи существует; при малых q решения нет. Итак, при заданной температуре горячей стенки T_s существует свое крити-

ческое значение интенсивности теплоотвода q_*. Фактически утверждение, что имеется критическое значение теплоотвода $q=\text{const}=q_*$, записанное в безразмерных переменных, уже с точностью до безразмерного множителя определяет функциональную зависимость между параметрами задачи (температурой стенки, кинетическими и теплофизическими характеристиками вещества), характеризующую область поджигания. Значение q_* можно найти интегрированием уравнения (1. 4) с условиями $\theta=0$ и $d\theta/d\xi=0$ на поджигающей стенке. Если теплоотвод от стенки больше критического ($q > q_*$), то имеются два решения: одно устойчивое с отрицательной производной на горячей стенке и одно неустойчивое с положительной производной.

Найдем теперь решение задачи (1. 4)—(1. 6), а также вычислим значение q_*. С учетом граничного условия (1. 5) запишем решение в виде

$$e^{\theta}=\frac{\operatorname{ch}^2 C}{\operatorname{ch}^2(C-\xi\operatorname{ch}C)}, \tag{1.7}$$

где C — константа интегрирования, которая определяется из условия (1. 6). Введя обозначения

$$\zeta=\xi\operatorname{ch}C, \qquad m=\operatorname{th}C, \tag{1.8}$$

перепишем (1. 7) в виде

$$e^{-1/2\theta}=\operatorname{ch}\zeta-m\operatorname{sh}\zeta. \tag{1.9}$$

Найдем огибающую семейства решений (1. 9). Приравнивая нулю производную $\partial\theta/\partial C$, вычисленную из (1. 9) с учетом того, что

$$\frac{dm}{dC}=1-m^2, \qquad \frac{d\zeta}{dC}=\zeta m, \tag{1.10}$$

получим уравнение

$$m=\frac{\zeta\operatorname{sh}\zeta\pm\sqrt{\zeta^2\operatorname{sh}^2\zeta-4\operatorname{sh}\zeta(\zeta\operatorname{ch}\zeta-\operatorname{sh}\zeta)}}{2(\zeta\operatorname{ch}\zeta-\operatorname{sh}\zeta)}, \tag{1.11}$$

определяющее зависимость m и, следовательно, C от ζ. Соотношения (1. 8), (1. 9) и (1. 11) задают огибающую в параметрическом виде. Вид огибающей, а также интегральные кривые изображены на рис. 3. 3. Как выяснилось из качественного рассмотрения семейства решений (1. 7), при величинах теплового потока q, бо́льших некоторого критического, задача имеет два решения, одно из которых с максимумом температуры в зоне реакции, а другое без максимума. Наименьшее значение теплового потока, при котором решение задачи существует, дается условием касания интегральной кривой с огибающей на бесконечности (при $\xi\to\infty$). Вычисляя производную решения (1. 7)

$$\frac{d\theta}{d\xi}=-2\operatorname{ch}C\operatorname{th}(\xi\operatorname{ch}C-C), \tag{1.12}$$

которая при $\xi\to\infty$ равна

$$\left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)_\infty=-2\operatorname{ch}C, \tag{1.13}$$

убеждаемся, что минимум q достигается при $C=0$ и равен

$$\min q=q_*=-\left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)_{\substack{\xi=\infty\\ C=0}}=2. \tag{1.14}$$

Кривая семейства (1. 7), отвечающая $C=0$, имеет вид

$$e^{-\theta}=\mathrm{ch}^2\xi; \tag{1.15}$$

производная этой функции у горячей стенки в соответствии с проведенным выше качественным рассмотрением различных решений равна нулю —

$$(d\theta/d\xi)_{\xi=0}=0. \tag{1.16}$$

Таким образом, при теплоотводах из зоны химической реакции, превышающих критическую величину (в безразмерных переменных равную 2), возможно стационарное протекание экзотермической химической реакции в пристеночном слое. Имеются два стационарных решения, причем устойчивым является одно из них, не имеющее максимума температуры внутри области интегрирования задачи. Такой вывод можно сделать из сопоставления полученных решений с решениями теории теплового взрыва. При критическом минимальном теплоотводе два решения сливаются в одно.

Важнейшее свойство критического решения, полученное в работе [1], — обращение в нуль производной температуры у поджигающей стенки — доступно экспериментальной проверке и имеет простую физическую интерпретацию. При критическом режиме реагирования в холодное вещество отводится все тепло, которое выделяется в результате химической реакции, теплообмен между стенкой и веществом отсутствует. Стенка находится в адиабатических условиях*.

При малых теплоотводах стационарное решение уравнения теплопроводности с функцией тепловыделения не существует — происходит поджигание горючей смеси.

Если записать выражение для критического теплоотвода — формулу (1. 14) — в размерных переменных, получим

$$\tilde{q}_*=-\lambda\left(\frac{dT}{dx}\right)_{\substack{x=\infty\\C=0}}=-\lambda\frac{RT_s^2}{E}\left(\frac{QEk_s}{2RT_s\lambda}e^{-\frac{E}{RT_s}}\right)^{1/2}\left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)_{\substack{\xi=\infty\\C=0}}=$$

$$=\left(2\lambda\frac{RT_s^2}{E}Qk_se^{-\frac{E}{RT_s}}\right)^{1/2} \tag{1.17}$$

($\tilde{q}_*$ — размерное значение критического теплового потока q_*).

Обобщение на случай произвольной температурной зависимости скорости химической реакции

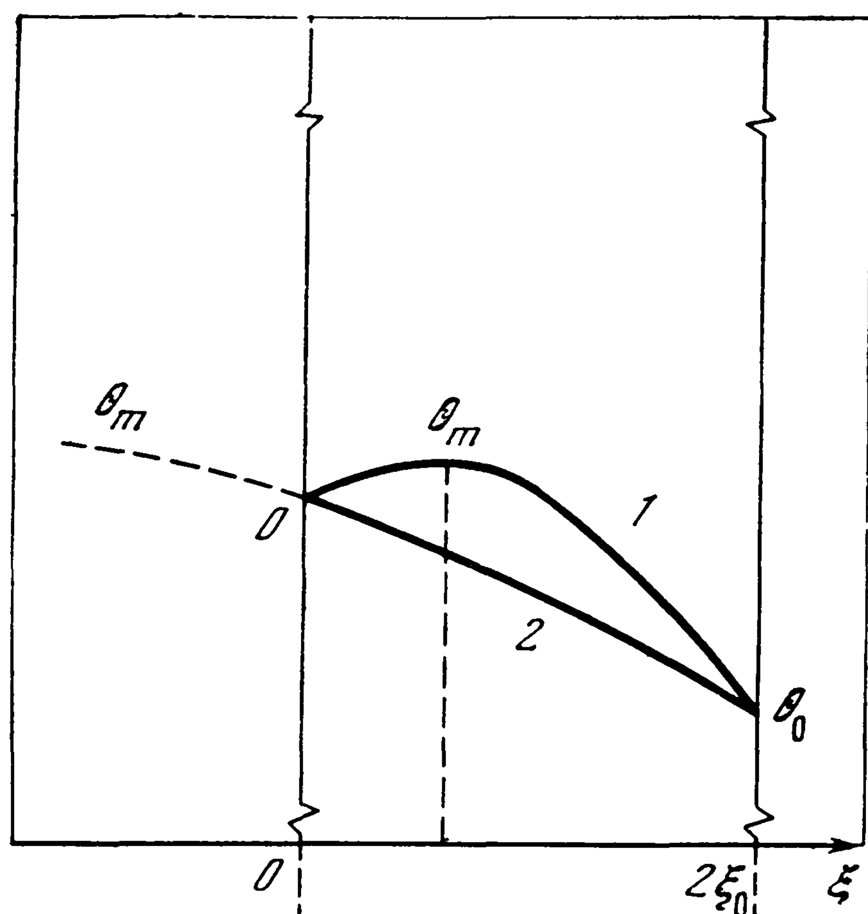
Для плоского реакционного сосуда решение задачи о несимметричном воспламенении можно получить и в более общем виде при произвольной функции тепловыделения. Мы приводим здесь соответствующие формулы, поскольку они могут оказаться практически полезными. При этом обобщении решение уравнения

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2}+\Phi(\theta)=0 \tag{1.18}$$

(Φ — функция тепловыделения, $\Phi(\theta)>0$, $d\Phi/d\theta>0$) с граничными условиями

$$\xi=0,\ \theta=0,\qquad \xi=2\xi_0,\ \theta=\theta_0 \tag{1.19}$$

* Реально при высокой температуре стенки для ее теплового баланса существенную роль может играть тепловое излучение. Газ, как правило, можно считать прозрачным и пренебрегать как его излучением, так и поглощением в газе электромагнитного излучения стенки.



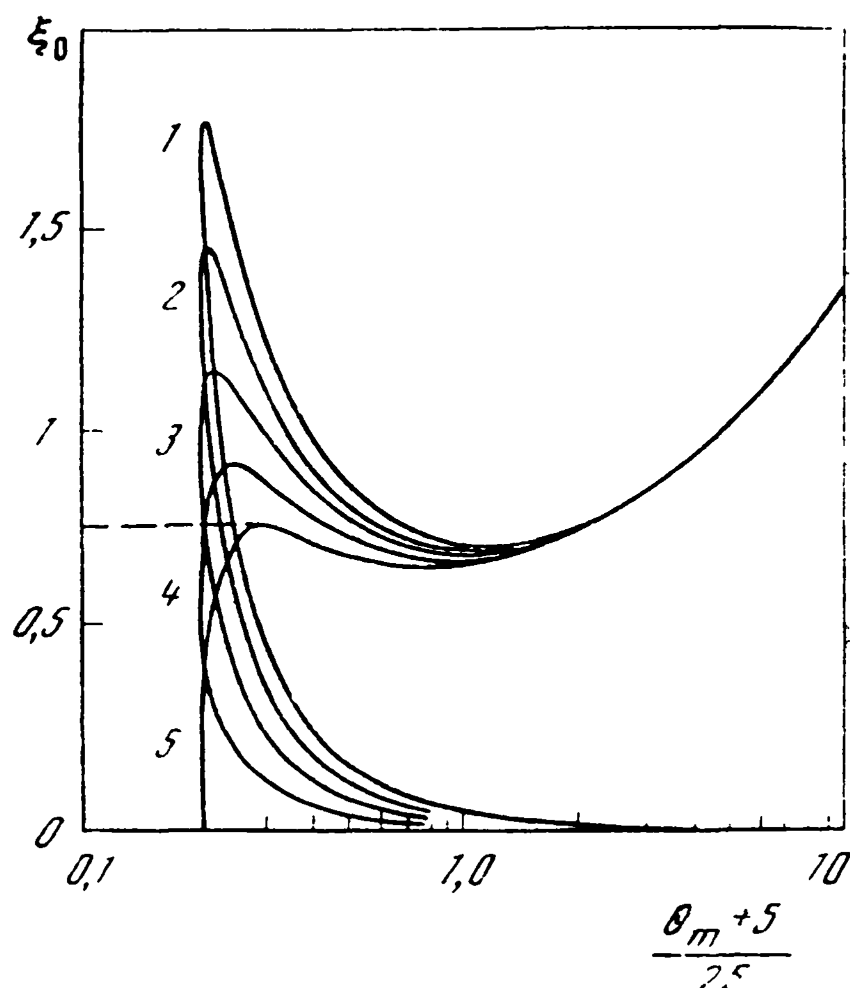


Рис. 3.4

Два возможных типа распределений температуры при несимметричном воспламенении горючей смеси в плоском сосуде

1 — с максимумом внутри сосуда; *2* — с максимумом вне сосуда

Рис. 3.5

Зависимость $\xi_0(\theta_m)$ при различных температурах холодной стенки

Кривые *1*—*5* соответствуют $\theta_0=-5$, $-3,75$; $-2,5$; $-1,25$; 0

($\xi_0>0$, $\theta_0<0$) следует искать интегрированием по схеме (2. 13)—(2. 16) главы 2. В результате получим

$$\xi=\pm\int\limits_0^\theta \frac{d\theta'}{g(\theta_m,\ \theta')},\qquad g(\theta_m,\ \theta')=\left(2\int\limits_{\theta'}^{\theta_m}\Phi(\vartheta'')\,d\theta''\right)^{1/2}, \tag{1.20}$$

где посредством θ_m обозначено то значение температуры, при котором распределение температуры имеет максимум. Максимум может находиться как внутри реакционного сосуда (кривая *1*, рис. 3. 4), так и вне его (кривая *2*)— в последнем случае рассматривается распределение температуры, получающееся при расширении области интегрирования за пределы сосуда. Величина θ_m определяется из второго граничного условия — $\theta=\theta_0$ при $\xi=2\xi_0$. В первом случае для определения θ_m имеем соотношение

$$2\xi_0=\int\limits_0^{\theta_m}\frac{d\theta'}{g(\theta_m,\ \theta')}+\int\limits_{\theta_0}^{\theta_m}\frac{d\theta'}{g(\theta_m,\ \theta')}, \tag{1.21}$$

во втором

$$2\xi_0=\int\limits_{\theta_0}^{\theta_m}\frac{d\theta'}{g(\theta_m,\ \theta')}-\int\limits_0^{\theta_m}\frac{d\theta'}{g(\theta_m,\ \theta')}. \tag{1.22}$$

Первая ситуация — с максимумом температуры **внутри сосуда — может** классифицироваться как докритическое состояние в теории **теплового взрыва** в плоском сосуде; вторая же относится к теории воспламенения реакционно-

способной смеси нагретой до высокой температуры поверхностью, — в этом случае максимальное тепловыделение от химической реакции сосредоточено у горячей стенки сосуда. Практически эти соотношения при конкретных функциях Φ (θ), например для аррениусовской зависимости (без применения преобразования Д. А. Франк-Каменецкого), приходится решать численно или используя подходящие графические методы: при этом θ_m рассматривается как параметр задачи [3].

Пример такого расчета для аррениусовской функции $2\exp[\theta/(1+(RT_s/E)\theta)]$ приведен на рис. 3. 5 [3], на котором представлены зависимости ξ_0 от θ_m при различных θ_0 и $RT_s/E=0{,}2$ для двух типов решений — с максимумом температуры внутри и вне сосуда. Каждому значению размера сосуда, меньшему некоторого критического, отвечают два решения (третье решение с наибольшим разогревом не имеет физического смысла, поскольку отвечает температуре, при которой нельзя пренебрегать выгоранием). Условием возникновения несимметричного теплового взрыва является условие

$$\left(\frac{\partial \xi_0}{\partial \theta_m}\right)_{\theta_0}=0, \qquad (1.23)$$

которое может быть выписано в явной аналитической форме, если учесть соотношение (1. 22).

Кривая *5* отвечает симметричному воспламенению с максимумом температуры в центре сосуда, решение с максимумом вне сосуда в этом случае, естественно, отсутствует. Критический размер сосуда $\xi_*=0{,}75$ согласуется с результатом аналитической теории $\xi_*=0{,}66$ (см. формулу (2.20) главы 2), если принять во внимание, что параметр RT_s/E выбран не очень маленьким. Уменьшение температуры холодной стенки θ_0 при фиксированном размере сосуда (в докритической области параметров) приводит к уменьшению максимума температуры внутри сосуда вплоть до величины температуры нагретой стенки, что и соответствует поджиганию.

Расчет условий поджигания в конкретной теплофизической ситуации

Как применить полученное выражение для критического теплоотвода (1. 17) в конкретной теплофизической ситуации?

Если теплоотвод осуществляется, как мы предполагали выше, кондуктивной теплопроводностью в холодную стенку, расположенную на некотором расстоянии от горячей, то найденный предельный теплоотвод можно связать с температурами стенок T_s и T_0 ($T_s > T_0$) и расстоянием между ними d:

$$\lambda\,\frac{T_s-T_0}{d}=\tilde{q}_*. \qquad (1.24)$$

Это уравнение можно использовать для расчета поджигания и в более общей ситуации, если только радиус кривизны поджигающей поверхности и размеры системы велики по сравнению с расстоянием, на котором устанавливается линейное распределение температуры.

Тепло от горячей стенки может отводится и другим способом, например, при обдуве поджигающей поверхности потоком холодной взрывчатой смеси. В этом случае теплоотвод определяется газодинамикой течения (теплоотвод конвекцией). Поджигание движущейся горючей смеси нагретым телом часто используется на практике, и поэтому мы остановимся на этом явлении более подробно.

При обтекании твердого тела газом поле течения определяется скоростью потока, формой и общими характерными размерами тела. Вдали от поверхности тела течение газа часто можно рассматривать как идеальное и описывать его уравнением Эйлера для идеальной жидкости. Действие вязкости сосредоточено на значительно меньших масштабах по сравнению с размерами тела — внутри тонкого пограничного слоя вблизи поверхности тела. В пограничном слое происходит резкое изменение скорости от значения, соответствующего скорости натекания газа на тело, до нуля — газ прилипает к поверхности тела. Если ширина зоны химической реакции мала по сравнению с толщиной пограничного слоя и радиусом кривизны поджигающей поверхности, то выполняются все условия, которые делают возможным использование изложенной выше теории для расчета поджигания.

Весь расчет разбивается на два этапа. Сначала, пренебрегая тонкой зоной химической реакции у поверхности тела, рассчитывают по формулам теплообмена в нереагирующем потоке газа тепловой поток от всех точек поверхности горячего тела в газ. Затем сравнивают рассчитанные потоки с критическим, полученным из рассмотрения структуры зоны химической реакции. Если во всех точках тела теплоотвод больше критического — воспламенения нет. Если окажется, что в определенных участках тела тепловые потоки меньше критического, в этих участках происходит поджигание. Эту процедуру расчета, предложенную в работе [1], можно обосновать с помощью асимптотического анализа полной системы уравнений движения газа и теплопроводности, в которой следует использовать малые параметры, равные отношению характерной ширины зоны химической реакции (имеющей порядок l — см. (1. 2)) к толщине пограничного слоя и к радиусу кривизны поверхности.

Итак, поджигание движущегося горючего газа нагретым телом возникает в участках, где газодинамика течения такова, что теплообмен холодного вещества с телом мал. Такие условия, как правило, реализуются вблизи точек отрыва пограничного слоя, — на это указывают эксперименты по измерению локальной теплопередачи в потоке газа (см. [4]). Поскольку расчет теплообмена от тела в газ в этих зонах представляет значительные трудности, то используют опытные данные.

Проиллюстрируем для конкретного примера порядки различных величин — критических тепловых потоков, ширины зоны химической реакции, характеристического температурного интервала — на пределе воспламенения. Пусть горючая смесь содержит 6% метана и 20% кислорода (остальное инертный разбавитель). При атмосферном давлении суммарная скорость реакции окисления метана (в моль/л·сек) может быть представлена в виде [5]

$$\frac{da}{dt} = -\frac{9660}{T} 10^{10} a e^{-E/RT}, \tag{1.25}$$

где a — концентрация метана (в моль/л), $E = 57\,000$ кал/моль. Теплота этой реакции 213 ккал/моль, теплопроводность смеси примем равной $2 \cdot 10^{-5}$ кал/см·сек·град. Расчетные величины при различных температурах нагретого тела даны в табл. 3.1.

Проведем расчет воспламенения однородного потока горючей смеси 6% CH_4 — 20% O_2 нагретым цилиндром, ось которого перпендикулярна к направлению движения потока. Для расчета теплоотвода от цилиндра используем распределение местного числа Нуссельта $Nu = q r_0 / \lambda (T_* - T_0)$ (r_0 — радиус цилиндра, q — тепловой поток на его поверхности) вдоль поверхности цилиндра, полученное экспериментально при числе Рейнольдса

Таблица 3.1

T_s, K	RT_s^2/E, K	k_s, моль/л·сек	l, см	$\tilde{q}_*$, кал/см² · сек
500	8,8	$2{,}7\cdot10^5$	$1{,}9\cdot10^5$	$1{,}8\cdot10^{-9}$
1000	35	$6{,}8\cdot10^4$	0,5	$3\cdot10^{-3}$
1500	79	$3{,}0\cdot10^4$	$0{,}9\cdot10^{-2}$	0,3
2000	140	$1{,}7\cdot10^4$	$1{,}6\cdot10^{-3}$	3,5

набегающего потока Re=39 800 [4]. В этом случае имеет место докритическое обтекание цилиндра, толщина пограничного слоя $\delta \sim 10^{-2}$ см. Как видно из табл. 3.1, при температурах нагретого тела T_s=500 K, 1000 K ширина зоны химической реакции намного больше толщины пограничного слоя ($l \gg \delta$) и при расчете критических условий поджигания для таких температур цилиндра нужно учитывать движение газа в зоне химической реакции (пример такого исследования дан в последнем разделе этого параграфа). При значениях T_s=1500 K и T_s=2000 K зона химической реакции сосредоточивается внутри пограничного слоя ($l < \delta$) и, поскольку, кроме того, радиус кривизны достаточно велик ($r_0 \gg \delta$), можно применять изложенную выше процедуру расчета. Число Нуссельта принимает минимальное значение, равное 40, вблизи миделевого сечения цилиндра, недалеко от точки отрыва. Из определения Nu находим, что минимальный теплоотвод от цилиндра в газ равен 0,096 кал/см²·сек при T_s=1500 K и 0,136 кал/см²·сек при T_s= =2000 K. Как следует из сравнения этих значений тепловых потоков со значениями критического потока $\tilde{q}_*$, приведенных в табл. 3. 1, поток горючей смеси будет воспламеняться нагретым до температур 1500 K и 2000 K цилиндром, так как теплоотвод от тела меньше критического.

Учет выгорания вблизи нагретой поверхности

В стационарной теории поджигания нагретой поверхностью пренебрегается выгоранием реагирующего вещества — промежуточная асимптотика этой теории аналогична асимптотике стационарной теории теплового взрыва Д. А. Франк-Каменецкого. Выясним, к каким эффектам приводит учет выгорания.

На пределе поджигания можно с помощью простого соотношения учесть изменение концентрации реагирующего вещества вблизи нагретой поверхности вследствие химической реакции по сравнению с его концентрацией в объеме горючего вдали от поверхности. На пределе поджигания производная температуры у поверхности, как было показано, равна нулю; вследствие непроницаемости поверхности для вещества равна нулю также и производная концентрации. На большом расстоянии от поверхности нагретого тела граничные условия для уравнений теплопроводности и диффузии также одинаковы: на бесконечности задаются потоки тепла из зоны реакции и вещества в зону химической реакции.

Сами уравнения теплопроводности и диффузии имеют одинаковую структуру

$$\frac{d}{dx}\lambda\frac{dT}{dx}+QW(a_i,\ T)=0, \qquad \frac{d}{dx}\rho D_i\frac{da_i}{dx}-W(a_i,\ T)=0 \tag{1.26}$$

(уравнений диффузии может быть несколько — по числу принимающих участие в реакции химических компонент).

Поэтому существует подобие между стационарными распределениями температуры и концентрации (разумеется, в простейшем предположении, что реакция одна). В теории теплового взрыва такого подобия нет, и поэтому учет выгорания осложняется. Ограничиваясь для простоты случаем одного реагирующего компонента, получим связь между распределениями температуры и концентрации. Умножив второе уравнение на Q и сложив его с первым, получим уравнение

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda\frac{dT}{dx}+\rho DQ\frac{da}{dx}\right)=0, \tag{1.27}$$

интегрируя которое, приходим к соотношению

$$\lambda\frac{dT}{dx}+\rho DQ\frac{da}{dx}=0 \tag{1.28}$$

(константа интегрирования равна нулю в силу граничных условий на поверхности тела). Интегрируя еще раз, получаем формулу, связывающую отличие концентрации реагирующего вещества у поверхности тела a_s от его концентрации вдали от тела a_0:

$$a_0-a_s=\frac{1}{Q}\int\limits_{T_0}^{T_s}\frac{\lambda}{\rho D}\,dT, \tag{1.29}$$

где T_0 — температура холодного вещества. В этой формуле учтено, что коэффициенты теплопроводности и диффузии могут зависеть от температуры. Аналогичное соотношение, выражающее связь между температурой и концентрацией, выполняется для любой точки внутри зоны химической реакции. Исключая с его помощью в уравнении теплопроводности концентрацию реагирующего вещества, получим уравнение, содержащее только температуру. Подобная операция может быть выполнена и в случае нескольких уравнений диффузии, для каждого химического компонента его распределение внутри зоны реакции подобно распределению температуры, опять-таки в предположении, что реакция одна.

Таким образом, чтобы учесть выгорание, надо описанным способом подправить функцию тепловыделения. Видно, что пренебрегать выгоранием можно в тех случаях, когда температура нагретой стенки не слишком велика, при увеличении температуры концентрация реагирующего вещества уменьшается и при некотором значении температуры обратится в ноль. Значение этой температуры $T_{s\,\max}$ определяется соотношением

$$\int\limits_{T_0}^{T_{s\,\max}}\frac{c}{\mathrm{Le}}\,dT=Qa_0 \qquad \left(\mathrm{Le}=\frac{\rho cD}{\lambda}\right). \tag{1.30}$$

Если число Льюиса Le не зависит от температуры и равно единице, то максимальная температура $T_{s\,\max}$ в точности равна температуре горения горючей смеси (см. первую главу); при числе Льюиса, большем единицы, она превышает температуру горения; если $\mathrm{Le}<1$ — максимальная температура меньше температуры горения.

Что будет происходить, если температура поджигающей поверхности превышает определенную нами максимальную температуру? В этом случае у самой поверхности реакция идти не сможет — все вещество выгорит, образуется горячая прослойка инертных горючих газов — продуктов горения, которые играют роль горячей стенки для следующих слоев горючего

вещества. Зона интенсивной химической реакции будет отодвигаться от нагретой поверхности в глубь вещества — возникнет режим распространения химической реакции, химическая реакция перейдет в объем вещества. Таким образом, если поверхность нагрета до очень высокой температуры, поджигание в неподвижной горючей смеси происходит автоматически, независимо от условий теплоотвода от нагретой поверхности в холодный газ.

Эффект отрыва зоны интенсивной химической реакции от нагретой до высокой температуры поверхности имеет важный прикладной аспект — с точки зрения возможности стабилизации пламени в потоке горючего газа нагретыми телами. Стабилизация применяется для того, чтобы удержать пламя в высокоскоростном потоке, в котором скорость потока превышает нормальную скорость распространения пламени, и, если не предусмотреть специальных мер, пламя будет снесено потоком. Нагретое тело удерживает пламя в том случае, если зона интенсивной химической реакции располагается вблизи нагретой поверхности, и пламя срывается, если это условие не выполнено. Поэтому достижение поверхностью тела температуры $T_{s\ \max}$ можно рассматривать как условие стабилизации пламени нагретым телом.

Таким образом, выгорание реагирующего вещества в зоне реакции приводит в теории поджигания нагретыми поверхностями к новым интересным эффектам.

При этом нужно иметь в виду, что при очень больших скоростях потока теплоотдача от тела может быть настолько сильной, что ни при какой температуре накаленного тела условие $\partial T/\partial n=0$ (n — нормаль к поверхности тела) не сможет реализоваться — быстрый поток задувает пламя. Аналог такой ситуации — потухание в гомогенном химическом реакторе при больших скоростях прокачки газа (см. § 3 главы 1).

Влияние кривизны поверхности на условия поджигания. Цилиндрическая поверхность

Если поджигающая нагретая поверхность имеет кривизну, сравнимую с шириной зоны химической реакции, то критические условия поджигания изменяются по сравнению с соответствующими условиями для плоской поверхности. В частности, на пределе поджигания имеется теплообмен между нагретым телом и окружающим его веществом.

Рассмотрим задачу о поджигании неподвижного вещества цилиндрической нагретой поверхностью и на этом примере выясним основные особенности поджигания искривленными поверхностями.

При прежних предположениях относительно кинетики химической реакции, отсутствии выгорания и других уже обсуждавшихся ранее допущениях запишем уравнение теплопроводности

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2}+\frac{1}{\xi}\frac{d\theta}{d\xi}+2e^{\theta}=0. \qquad (1.31)$$

Вещество может находиться как вне поверхности (внешняя задача поджигания), так и внутри ее (внутренняя задача), каждая из этих задач имеет свои особенности.

При внешнем поджигании граничные условия имеют вид

$$\xi=\xi_s,\qquad \theta=0,\qquad \xi=\infty,\ 2\pi\xi\frac{d\theta}{d\xi}=-q. \qquad (1.32)$$

Здесь $\xi_s=r_0/l$ — безразмерный радиус цилиндрической поверхности, q — тепловой поток, отводимый в холодный газ через боковую поверхность ци-

линдра единичной длины (а не с единицы площади, как в плоском случае).

Если сделать замену переменных

$$\vartheta = \theta + 2\ln \xi/\xi_s, \qquad \eta = \xi_s \ln \xi/\xi_s, \tag{1.33}$$

то уравнение (1. 31) сводится к уже рассматривавшемуся (см. (1. 4)) уравнению

$$\frac{d^2\vartheta}{d\eta^2} + 2e^{\vartheta} = 0, \tag{1.34}$$

а первое из граничных условий (1. 32) приобретает вид

$$\eta=0, \ \ \vartheta=0, \tag{1. 35}$$

т. е. совпадает с (1. 5).

Но для задачи (1. 4), (1. 5) критическое условие поджигания уже было проанализировано и его можно записать в виде (см. (1. 16))

$$\left(\frac{d\vartheta}{d\eta}\right)_{\eta=0} = 0, \tag{1.36}$$

что в исходных переменных соответствует условию

$$\left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)_{\xi=\xi_s} = -\frac{2}{\xi_s}. \tag{1.37}$$

Если радиус цилиндра намного превышает ширину зоны химической реакции ($\xi_s \gg 1$), то учет кривизны поджигающей поверхности приводит к появлению малой поправки. При $\xi_s \to \infty$ производная температуры на поверхности стремится к нулю — получаем естественный переход к рассмотренному выше случаю плоской поверхности.

Рассчитаем критическую величину потока тепла от цилиндра. Условие (см. (1. 14))

$$\left(\frac{d\vartheta}{d\eta}\right)_{\infty} = -2 \tag{1.38}$$

для плоской поверхности преобразовывается в условие

$$\left(\frac{d\vartheta}{d\eta}\right)_{\infty} = \left(\frac{d\theta}{d\eta}\right)_{\infty} + \frac{2}{\xi_s} = \frac{1}{\xi_s}\left(\xi\frac{d\theta}{d\xi}\right)_{\infty} + \frac{2}{\xi_s} = -2 \tag{1.39}$$

для цилиндрической. Таким образом,

$$\min q = q_* = -2\pi\left(\xi\frac{d\theta}{d\xi}\right)_{\infty} = 4\pi(1+\xi_s). \tag{1.40}$$

В этой формуле параметр $\xi_s = r_0/l$ учитывает влияние кривизны поджигающей поверхности на критическое условие поджигания.

Чтобы перейти к случаю плоской поджигающей поверхности (большие ξ_s), нужно пренебречь единицей по сравнению с ξ_s в правой части (1. 40) и привести тепловой поток к единице площади, поделив его на площадь цилиндрической поверхности $1\cdot 2\pi\,\xi_s$, что приводит к формуле (1. 14).

Таким образом, удается получить основной результат исследования — критическое условие поджигания, не решая уравнения, а пользуясь имеющейся в новых переменных аналогией с рассмотренной в предыдущем разделе теорией поджигания плоской поверхностью.

Более полную информацию о характере докритических решений задачи, а также об условиях поджигания вещества, находящегося внутри цилиндри-

ческой поверхности, можно получить, решив уравнение (1. 31). В исходных переменных общее решение этого уравнения имеет вид

$$\theta = 2\ln C_1 - 2\ln\xi - 2\ln \operatorname{ch}(C_2 + C_1 \ln\xi). \qquad (1.41)$$

Учитывая граничное условие на поверхности цилиндра (при $\xi = \xi_s$) и вводя константу C_3 соотношением $C_1 = \xi_s \operatorname{ch} C_3$, перепишем решение (1. 41) в виде однопараметрического семейства

$$\theta = 2\ln \operatorname{ch} C_3 - 2\ln(\xi/\xi_s) - 2\ln \operatorname{ch}[C_3 + \xi_s(\operatorname{ch} C_3)\ln(\xi/\xi_s)] \qquad (1.42)$$

и проведем дальнейшее исследование, используя обычные приемы стационарной теории теплового взрыва.

Посмотрим, как меняется по пространству полный поток тепла через цилиндрическую поверхность, соосную с поверхностью поджигания:

$$-2\pi\xi\frac{d\theta}{d\xi} = 4\pi\{1 + \xi_s(\operatorname{ch} C_3)\operatorname{th}[C_3 + \xi_s(\operatorname{ch} C_3)(\ln\xi/\xi_s)]\}. \qquad (1.43)$$

Для внешней задачи полное количество тепла, отводимое в единицу времени от зоны химической реакции и от нагретого тела на бесконечность ($\xi \to \infty$), равно

$$q = -2\pi\left(\xi\frac{d\theta}{d\xi}\right)_\infty = 4\pi(1 + \xi_s \operatorname{ch} C_3). \qquad (1.44)$$

Минимальное количество тепла, которое можно отводить при стационарном режиме протекания химической реакции, достигается при $C_3 = 0$ и равно

$$q_* = \min 2\pi\left|\xi\frac{d\theta}{d\xi}\right|_\infty = 4\pi(1 + \xi_s), \qquad (1.45)$$

что согласуется, естественно, с ранее полученным результатом (1. 40).

Если отток тепла больше критического ($q > q_*$), то существуют два решения задачи, потому что из граничного условия на бесконечности (второе соотношение в (1. 32)) с учетом (1. 44) получаются два значения константы

$$C_3 = \pm\operatorname{arch}\frac{q - 4\pi}{4\pi\xi_s} \qquad (1.46)$$

(изменение знака C_3 приводит к изменению вида решения (1. 42)).

Вычислим теперь тепловой поток с поверхности цилиндра. Подставляя в (1. 43) $\xi = \xi_s$, получим

$$-2\pi\left(\xi\frac{d\theta}{d\xi}\right)_{\xi_s} = 4\pi(1 + \xi_s \operatorname{sh} C_3). \qquad (1.47)$$

Для критического режима $C_3 = 0$ и поэтому из (1. 47) следует

$$\left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)_{\xi_s} = -\frac{2}{\xi_s} < 0 \qquad (1.48)$$

в соответствии с (1. 37) — на пределе поджигания цилиндрическое тело отдает тепло реагирующему веществу.

Перейдем к рассмотрению внутренней задачи. На оси цилиндра ($\xi = 0$) значение теплового потока получается из (1. 43) подстановкой $\xi = 0$:

$$q_0 = -2\pi\left(\xi\frac{d\theta}{d\xi}\right)_0 = 4\pi(1 - \xi_s \operatorname{ch} C_3). \qquad (1.49)$$

Поскольку $\operatorname{ch} C_3 \geqslant 1$, из этой формулы следует вывод о следующих возможных ситуациях:

1) $\xi_s > 1$. В этом случае тепловой поток на оси цилиндра отрицателен — стационарное протекание реакции возможно только, если на оси цилиндра имеется сток тепла ($q_0 < 0$). В эксперименте такой сток тепла можно осуществить, например, поместив на оси тонкую металлическую трубочку, охлаждаемую изнутри водой. Минимальный отвод тепла, при котором еще существует стационарное решение, получается при $C_3=0$ и равен

$$\min 2\pi \left| \left(\xi \frac{d\theta}{d\xi} \right)_0 \right| = 4\pi (\xi_s - 1). \tag{1.50}$$

При больших теплоотводах на оси цилиндра существуют два решения задачи, даваемые формулой (1. 42) с

$$C_3 = \pm \operatorname{arch} \frac{4\pi - q_0}{4\pi\xi_s}, \qquad q_0 < 0. \tag{1.51}$$

2) $\xi_s < 1$. В этом случае могут быть две различные ситуации в зависимости от того, какое из неравенств выполняется — $\xi_s \operatorname{ch} C_3 < 1$ или $\xi_s \operatorname{ch} C_3 > 1$. При $\xi_s \operatorname{ch} C_3 < 1$, т. е. при соответствующем выборе константы C_3, существует решение задачи, если по оси цилиндра в вещество дополнительно подается тепло, эту задачу мы уже рассматривали в главе 2 (см. формулы (2. 46)—(2. 54)). Практически тепло можно подавать, поместив по оси цилиндра тонкую металлическую нить, накаливаемую электрическим током.

Если поток тепла от единицы длины нити в безразмерных переменных равен q_0, то из (1. 42) можно определить два стационарных решения с константами

$$C_3 = \pm \operatorname{arch} \frac{4\pi - q_0}{4\pi\xi_s}, \qquad q_0 > 0. \tag{1.52}$$

Максимальный подвод тепла, при котором еще возможен стационарный режим реакции, соответствует $C_3=0$ и равен

$$\max q_0 = 4\pi (1 - \xi_s). \tag{1.53}$$

Из этого соотношения также следует вывод, что чем больше подводится тепла от нити, тем меньше должен быть размер цилиндрического сосуда, при котором возможно стационарное протекание реакции. По достижении критической величины теплового потока, равной 4π, поджигание вещества происходит в цилиндре любого радиуса. В размерных переменных критическая величина теплового потока равна

$$-\lambda \frac{RT_s^2}{E} 2\pi \left(\xi \frac{d\theta}{d\xi} \right)_0 = 4\pi \frac{\lambda RT_s^2}{E}, \tag{1.54}$$

что совпадает с формулой (2. 54) главы 2.

При $\xi_s \operatorname{ch} C_3 > 1$ решение задачи существует только при отводе тепла через ось цилиндра. При каждом значении теплоотвода существуют два решения задачи.

Если выбрать константу C_3 так, что $\xi_s \operatorname{ch} C_3=1$, то тепловой поток на оси цилиндра отсутствует и получаемые при этом два решения отвечают решениям стационарной теории теплового взрыва (см. главу 2). Если $\xi_s \to 1$, эти решения сближаются и при $\xi_s=1$ (критическом радиусе цилиндрического сосуда) сливаются в одно, отвечающее пределу теплового взрыва.

На рис. 3.6—3.8 дается иллюстрация различных возможных стационарных решений при поджигании цилиндрической поверхностью.

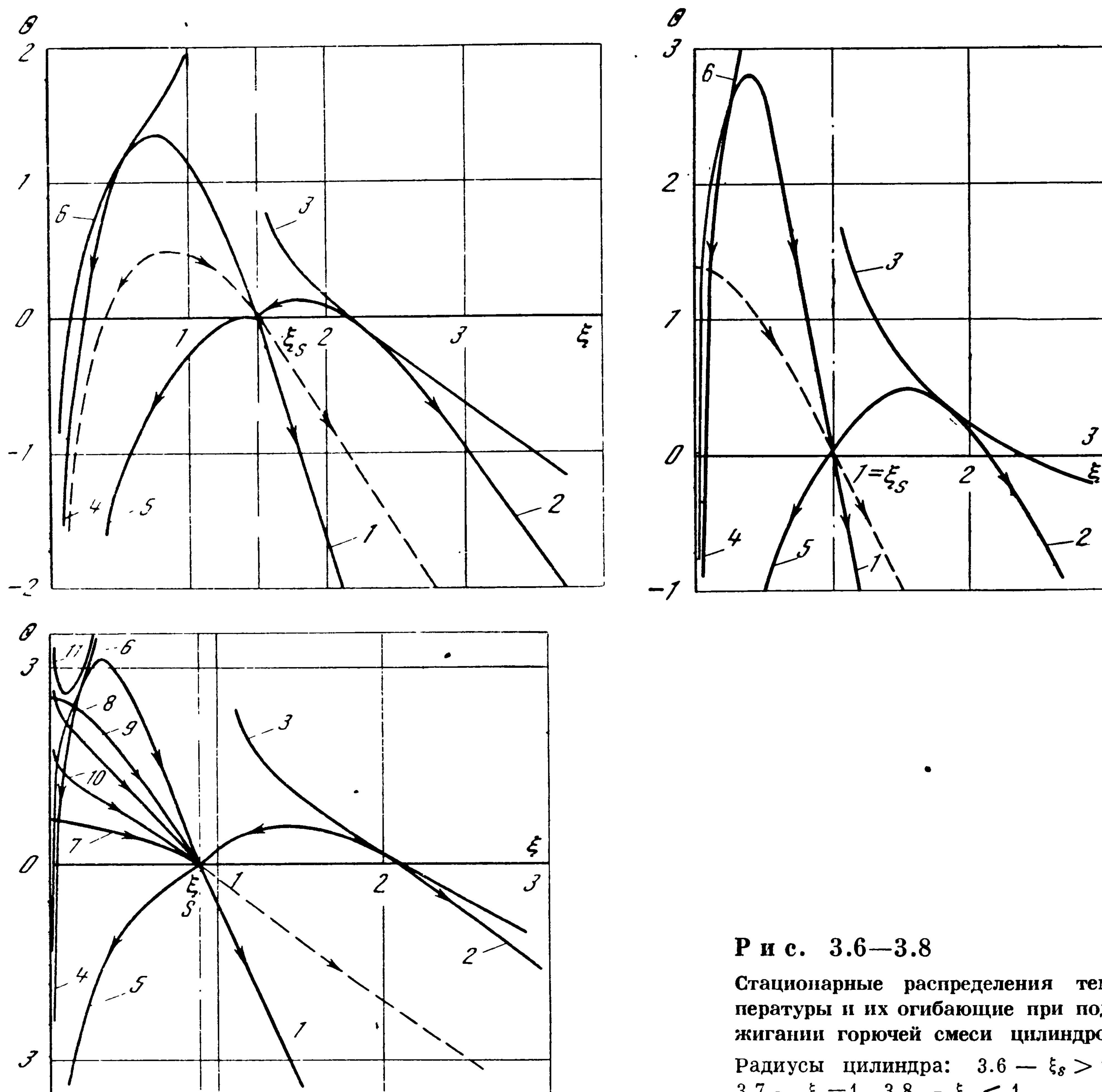


Рис. 3.6—3.8

Стационарные распределения температуры и их огибающие при поджигании горючей смеси цилиндром

Радиусы цилиндра: 3.6 — $\xi_s > 1$, 3.7 — $\xi_s = 1$, 3.8 — $\xi_s < 1$

На рис. 3.6 показаны распределения температуры для цилиндрической поверхности, радиус которой превышает критический. Решения построены для радиуса цилиндра $\xi_s = 1{,}5$, что отвечает критическому потоку тепла $4\pi(1+\xi_s) = 31{,}42$ для внешней задачи и критическому теплоотводу $q_0 = -4\pi(1-\xi_s) = -6{,}28$ для внутренней. Распределения температуры для внешней задачи (кривые *1* и *2*) отвечают оттоку тепла ($q=40$) большему, чем критический, и имеют одинаковый наклон на бесконечности: $d\theta/d\xi \sim -q/2\pi\xi = -6{,}37/\xi$ при $\xi \to \infty$. На рисунке нанесено также критическое решение (пунктир), отвечающее пределу воспламенения, наклон которого на бесконечности совпадает с наклоном огибающей решений (кривая *3*) и равен $d\theta/d\xi\,(C_3=0) \sim 2(\xi_s+1)/\xi = -5/\xi$. Кривые *4—6* и кривая, проведенная пунктиром в области $\xi < \xi_s$, соответствуют решениям внутренней задачи (при построении графика выбрано значение теплоотвода $q_0 = -10$), их огибающей и критическому решению.

На рис. 3.7 представлены распределения температуры при критическом радиусе цилиндрической поверхности $\xi_s = 1$ (значения q и q_0 те же, что и

для рис. 3.6). К решениям рис. 3.6 при этом добавилось распределение температуры на пределе теплового взрыва (пунктирная кривая при $\xi < 1$).

Наконец, на рис. 3.8 представлены распределения температуры для цилиндрической поверхности малого радиуса $\xi_s < 1$ ($\xi_s = 0{,}9$, кривые *1—6* построены при тех же q и q_0, что и на рис. 3.6, 3.7). Число решений стационарной теории теплового взрыва удвоилось (кривые *7* и *8*), остались два решения с теплоотводом на оси цилиндра (кривые *4* и *5*), а также появились два решения с подводом тепла (кривые *9* и *10*) — в докритическом режиме теплоподвода (они построены при $q_0 = 1$, критический теплоподвод для $\xi_s = 0{,}9$ равен 1,26). Кроме того, появилась новая огибающая решений (кривая *11*).

Таким образом, класс полученных решений отличается большим многообразием даже при одном и том же граничном условии на поджигающей цилиндрической поверхности — постоянной температуре поверхности. Неединственность решения наблюдается при значениях параметров, отличающихся от критических значений: решений задачи либо два, либо решение отсутствует вовсе. Критические значения параметров — радиус цилиндрической поверхности, тепловые потоки на оси цилиндра и на большом расстоянии от поверхности поджигания — соответствуют, таким образом, точкам бифуркации решений нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений. Вблизи этих точек существуют два бесконечно близких решения задачи; при анализе устойчивости решений по отношению к малым возмущениям это дает основание считать (см. обсуждение в конце § 3 главы 2), что в спектре собственных значений соответствующих задач Штурма—Лиувилля в этих точках будут появляться собственные значения, равные нулю. Поскольку для исходной конкретной ситуации, например для внешней задачи поджигания цилиндрической поверхностью, точка бифуркации одна, то из соображений непрерывности решения следует ожидать, что нулевое собственное значение является первым в ряду собственных значений и точка бифуркации отвечает границе области устойчивости решений. Но, конечно, для ответа на вопрос, какое из двух решений является устойчивым, необходимо более подробное аналитическое или численное исследование.

Исследование, аналогичное выполненному в этом разделе, можно провести и в случае воспламенения горючей смеси накаленной сферической поверхностью *.

Поджигание при обтекании нагретого тела потоком горючей смеси

Как уже говорилось выше, толщина гидродинамического пограничного слоя на поверхности поджигающего тела, помещенного в поток горючего газа, часто оказывается сравнимой с шириной зоны химической реакции, в особенности, если температура тела невелика. Предположение о неподвижности вещества в зоне реакции, использовавшееся ранее, оказывается неприменимым, и следует учитывать его движение и связанный с ним перенос тепла и вещества, а также изменение концентрации реагирующего вещества в зоне химической реакции.

Теория поджигания при этом существенно усложняется; большую трудность вносит в теорию гидродинамика течения среды с переменными теплофизическими характеристиками и экзотермическими химическими реакциями: имеется взаимное влияние как гидродинамики течения на протекание химической реакции, так и химической реакции на поле течения вещества.

* Проведенное в этом разделе рассмотрение излагалось в курсе лекций Г. И. Баренблатта для студентов и аспирантов Московского физико-технического института и ранее не публиковалось.

Осложняющим обстоятельством является также то, что поджигание происходит, как правило, в рециркуляционных зонах за плохо обтекаемыми телами, где мал теплоотвод от тела в движущееся вещество. Однако теория движения вещества в рециркуляционных зонах разработана еще недостаточно и поэтому не может быть эффективно использована в теории поджигания.

В этом разделе мы рассмотрим в качестве примера поджигание горючего газа в критической точке затупленного тела. Вблизи этой точки гидродинамика течения довольно проста, и поэтому можно построить приближенное аналитическое решение задачи, которое было получено Шамбре (P. L. Chambre) [6].

В экспериментах поджигание в критической точке можно осуществить, если нагреть тело неравномерно — с большей температурой в критической точке.

Выберем систему координат, связанную с телом, — рис. 3.9. Ось x направим вдоль поверхности тела (для простоты будем рассматривать плоскую задачу), ось y — по нормали к поверхности тела. Соответствующие компоненты скорости обозначим через u и v. Пунктиром на рис. 3.9 обозначена граница пограничного слоя.

Уравнения неразрывности, количества движения, энергии и концентрации реагирующего вещества в приближении теории ламинарного пограничного слоя имеют вид [7, 8]

$$\frac{\partial \rho u}{\partial x}+\frac{\partial \rho v}{\partial x}=0, \quad (1.55)$$

$$\rho u\frac{\partial u}{\partial x}+\rho v\frac{\partial u}{\partial y}=-\frac{\partial P}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu\frac{\partial u}{\partial y}\right), \quad (1.56)$$

$$\frac{\partial P}{\partial y}=0, \quad (1.57)$$

$$c\left(\rho u\frac{\partial T}{\partial x}+\rho v\frac{\partial T}{\partial y}\right)=\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial y}\right)+QW(a,\ T), \quad (1.58)$$

$$\rho u\frac{\partial a}{\partial x}+\rho v\frac{\partial a}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial y}\left(\rho D\frac{\partial a}{\partial y}\right)-W(a,\ T). \quad (1.59)$$

Здесь ρ — плотность смеси, μ — коэффициент вязкости, P — давление, a — относительная концентрация лимитирующего химическую реакцию вещества, W — скорость химической реакции (ниже будем предполагать, что реакция имеет первый порядок по реагирующему веществу — $W=k_0\rho a\exp(-E/RT)$). Остальные обозначения уже использовались в этой главе.

К системе уравнений (1. 55)—(1. 59) необходимо присоединить уравнение состояния совершенного газа

$$P=\rho RT. \quad (1.60)$$

Здесь под R понимается абсолютная газовая постоянная, отнесенная к молекулярному весу газа, который будем считать одинаковым в исходной смеси и в продуктах сгорания.

Вне динамического пограничного слоя (в растянутой по направлению нормали к телу переменной пограничного слоя предел соответствует $y\to\infty$) движение газа рассчитывается как потенциальное на основе уравнений Эйлера для идеальной жидкости [7, 8]. В частности, из решения этих уравнений получаются зависимости $u(x,\infty)=U(x)$, где $U(x)$ — скорость газа на поверхности тела, полученная в приближении идеальной жидкости. На-

пример, для прямоугольного цилиндра, образующая которого перпендикулярна направлению набегающего потока газа, эта зависимость имеет вид $U \sim \sin \varphi$ (угол полярной системы координат φ отсчитывается от направления потока).

Зависимость скорости U от продольной координаты можно разложить в ряд вблизи критической точки * [7, 8]; ограничиваясь первым членом ряда, имеем

$$U = x/\tau_h, \tag{1.61}$$

где τ_h — константа, определяемая газодинамикой течения вблизи тела и имеющая смысл характерного гидродинамического времени, по порядку величины $\tau_h = r_0/U_0$ (r_0 — характерный размер тела, U_0 — скорость течения, невозмущенного присутствием тела).

Рассматривая уравнение (1. 56) при $y \to \infty$, получим с учетом асимптотического характера пограничного слоя

$$-\frac{dP}{dx} = \rho U \frac{dU}{dx} = \rho_0 \frac{x}{\tau_h^2} \tag{1.62}$$

(индексом 0 будем отмечать величину в набегающем изотермическом потоке).

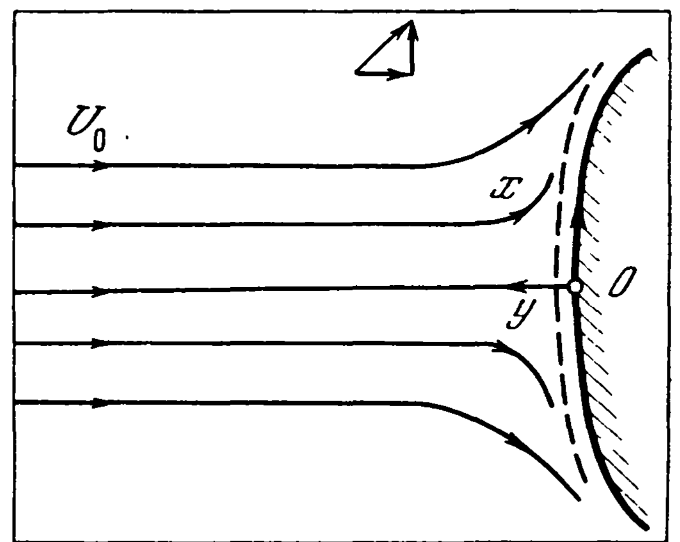


Рис. 3.9

Детальная картина течения вблизи критической точки нагретого затупленного тела

В силу того, что давление постоянно поперек пограничного слоя (см. уравнение (1. 57)), давление в пограничном слое равно давлению $P(x)$ на поверхности тела, полученному в приближении идеальной несжимаемой жидкости, т. е. соотношение (1. 62) можно использовать в уравнении сохранения продольной компоненты импульса (1. 56) при любых значениях y. Выпишем граничные условия для системы уравнений (1. 55)—(1. 60). На поверхности тела задаются: условие прилипания —

$$u = v = 0, \tag{1.63}$$

отсутствие температурного скачка, т. е. равенство температуры газа и температуры поверхности тела

$$T = T_s, \tag{1.64}$$

и условие непроницаемости для реагирующего вещества и отсутствия гетерогенной или каталитической реакции на поверхности

$$\frac{\partial a}{\partial y} = 0. \tag{1.65}$$

Граничные условия вдали от поверхности тела при $y = \infty$, т. е. на внешней границе пограничного слоя, имеют вид

$$u = x/\tau_h, \qquad T = T_0, \qquad a = a_0. \tag{1.66}$$

Используем линейные температурные зависимости для коэффициентов вязкости, теплопроводности и диффузии

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\rho D}{\rho_0 D_0} = \frac{T}{T_0} \tag{1.67}$$

* Продольный размер рассматриваемой области мал по сравнению с радиусом кривизны тела в критической точке, но велик сравнительно с толщиной пограничного слоя.

(зависимостью коэффициентов переноса от состава смеси пренебрегаем).

Воспользуемся теперь известным преобразованием А. А. Дородницына (см. [8]), которое позволяет свести уравнения пограничного слоя для сжимаемой жидкости * к более простым уравнениям пограничного слоя в несжимаемой жидкости. Одновременно введем автомодельные переменные: как показывает более подробный анализ, при степенном характере изменения скорости в потенциальном ядре течения уравнения пограничного слоя имеют автомодельные решения (задача Фолкнера (V. M. Falkner) и Скэн (S. W. Scan) [8]).

Преобразование начнем с того, что введем в рассмотрение функцию тока Ψ, задав ее соотношениями

$$\rho u = \rho_0 \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \qquad \rho v = -\rho_0 \frac{\partial \Psi}{\partial x}. \tag{1.68}$$

При этом уравнение (1. 55) удовлетворяется тождественно.

Представим Ψ как функцию автомодельной переменной:

$$\Psi = \sqrt{\frac{\mu_0}{\rho_0 \tau_h}}\, x f(\eta), \qquad \eta = \sqrt{\frac{\rho_0}{\mu_0 \tau_h}} \int\limits_0^y \frac{T_0}{T}\, dy. \tag{1.69}$$

Вычислив из (1. 69) производные $\partial\Psi/\partial x$ и $\partial\Psi/\partial y$ и предполагая, что $\partial\eta/\partial x = 0$ (температура слабо меняется вдоль пограничного слоя), получим из (1. 68)

$$\rho u = \rho_0 \frac{T_0}{T} \frac{x}{\tau_h} f'(\eta), \qquad \rho v = -\sqrt{\rho_0 \frac{\mu_0}{\tau_h}}\, f(\eta). \tag{1.70}$$

Подставляя (1. 70) в уравнение движения (1. 56) с учетом (1. 62) и (1. 67), получим

$$f''' + ff'' - f'^2 + \theta = 0, \qquad \theta = T/T_0. \tag{1. 71}$$

Переход к автомодельной переменной в уравнениях теплопроводности и диффузии (1. 58), (1. 59) с учетом соотношений (1. 67) приводит к уравнениям

$$\frac{1}{\mathrm{Pr}} \theta'' + f\theta' + \theta \frac{Q}{cT_0} \delta \bar{W} = 0, \tag{1.72}$$

$$\frac{1}{\mathrm{Sc}} a'' + fa' - \theta\delta\bar{W} = 0, \tag{1.73}$$

где $\mathrm{Pr} = \mu_0 c/\lambda_0$, $\mathrm{Sc} = \mu_0/\rho_0 D_0$ — числа Прандтля и Шмидта, $\bar{W} = \tau_r W/\rho_0$ — безразмерная скорость химической реакции, $\tau_r = (k_0 a_0)^{-1} \exp E/RT_s$ — ее характерное время, соответствующее температуре поверхности, безразмерный параметр $\delta = \tau_h/\tau_r$ равен отношению характерного времени движения газа к характерному времени химической реакции.

Целью дальнейшего исследования является определение критического значения параметра δ, при котором стационарный режим протекания экзотермической химической реакции вблизи нагретой поверхности перестает существовать.

* Мы пренебрегаем влиянием давления на плотность, считая скорость газа малой по сравнению со скоростью звука. Учитывается, однако, зависимость плотности от температуры.

Граничные условия (1. 63)—(1. 66) в новых переменных имеют вид

$$\eta=0, \qquad f=f'=0, \qquad \theta=T_s/T_0, \qquad a'=0; \tag{1.74}$$

$$\eta=\infty, \qquad f'=1, \qquad \theta=1, \qquad a=a_0. \tag{1.75}$$

Доведем решение до конца, считая, что

$$\mathrm{Sc}=\mathrm{Pr}. \tag{1.76}$$

Предположим, что теплообмен между газом и поверхностью тела отсутствует ($\theta'(0)=0$). В этом случае распределения температуры и концентрации реагирующего вещества оказываются подобными. (Дополнительное условие $\theta'(0)=0$ или, что то же, $\partial T/\partial y=0$ при $y=0$ отвечает (см. выше, с. 158) критическому условию поджигания, обеспечивающему тепловое равновесие тела с обтекающим его газом. В докритических или сверхкритических режимах оно не обязано выполняться.) Действительно, сложив уравнение (1. 72) и (1. 73), умноженное на Q/cT_0, получим с учетом (1. 74) и (1. 75) интеграл

$$\theta+\frac{Q}{cT_0}a=1+\frac{Q}{cT_0}a_0. \tag{1.77}$$

Отметим, что в газах числа Шмидта и Прандтля близки к единице, так что условие (1. 76) не является слишком жестким.

Исключая из системы уравнений (1. 71), (1. 72) величину a с помощью интеграла (1. 77), получим систему уравнений, состоящую из уравнения (1. 71) и уравнения

$$\frac{1}{\mathrm{Pr}}\theta''+f\theta'+\theta\frac{Q}{cT_0}\delta\overline{W}=0, \tag{1.78}$$

в котором $\overline{W}$ зависит только от θ.

Полное аналитическое исследование этой системы провести не удается. Мы проанализируем ее приближенно, используя интегральные соотношения, которые являются следствием уравнений (1. 71) и (1. 78). Умножим уравнение (1. 78) на θ' и проинтегрируем его от 0 до ∞, приняв во внимание, что $\theta'(\infty)=0$ и $\theta'(0)=0$. В результате получим

$$\delta=\frac{cT_0}{Q}\frac{\int\limits_0^\infty f\theta'^2d\eta}{\int\limits_1^{T_s/T_0}\theta\overline{W}(\theta)\,d\theta}, \tag{1.79}$$

$$\theta\overline{W}=\left[1-\frac{cT_0}{Qa_0}(\theta-1)\right]e^{\frac{E}{RT_s}\left(1-\frac{T_s}{T_0}\frac{1}{\theta}\right)}. \tag{1.80}$$

Чтобы вычислить входящие в (1. 79) интегралы, необходимо знать гидродинамику течения вблизи тела — функцию f. Получить аналитическое решение уравнения (1. 71) для функции f, которое следует решать совместно с уравнением (1. 78), к сожалению, не представляется возможным: известны лишь численные решения этих уравнений. Поступим следующим образом. Используя резкую зависимость скорости реакции от температуры, разобьем весь полубесконечный интервал η на две области: $(0, \eta_*)$ — область интенсивной химической реакции и (η_*, ∞) — область, в которой можно прене-

бречь тепловыделением за счет химической реакции. Вне зоны реакции, т. е. при $\eta > \eta_*$, уравнение (1. 78) принимает вид

$$\frac{1}{\Pr}\theta'' + f\theta' = 0 \tag{1.81}$$

и легко интегрируется

$$\int_{\eta_*}^{\infty} f\theta'^2 d\eta = \frac{1}{2\Pr}\theta'^2(\eta_*). \tag{1.82}$$

Это выражение можно подставить в числитель формулы (1. 79). Действительно, поскольку вблизи тела при малых η и сама функция f и ее производная f' близки к нулю (см. (1. 74)), можно приближенно положить

$$\int_0^{\infty} f\theta'^2 d\eta = \int_0^{\eta_*} f\theta'^2 d\eta + \int_{\eta_*}^{\infty} f\theta'^2 d\eta \approx \int_{\eta_*}^{\infty} f\theta'^2 d\eta. \tag{1.83}$$

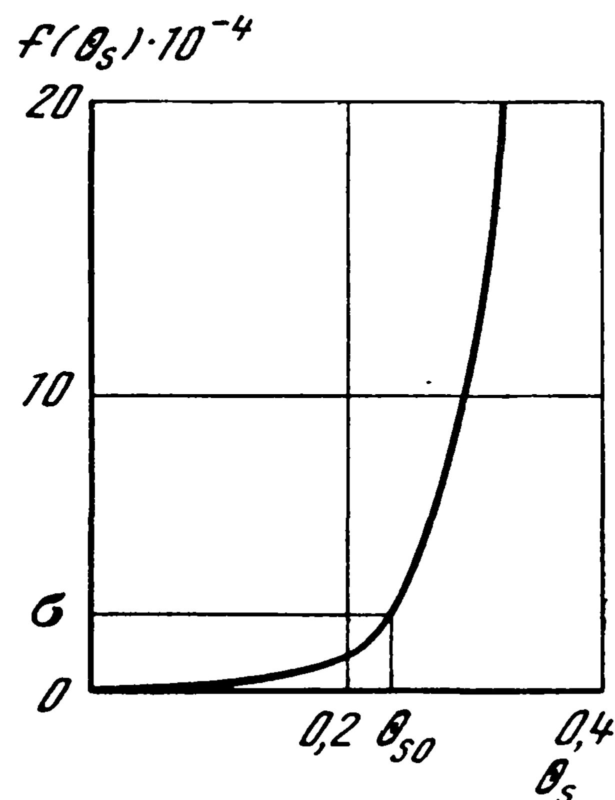


Рис. 3.10

К определению критических условий поджигания потока горючей смеси в окрестности критической точки

Таким образом, при расчете числителя формулы (1. 79) для δ необходимо знать производную температуры на границе зоны реакции. Тепловой поток на границе должен быть непрерывным, поэтому эту производную можно считать как со стороны нереагирующего газа, так и со стороны зоны химической реакции. Сама структура зоны реакции слабо подвержена изменениям: на поверхности тела сохраняются условия на температуру и на ее производную, а функция f, характеризующая влияние гидродинамики непосредственно на зону реакции, меняется слабо.

Численные расчеты [6] показали, что в достаточно широком диапазоне изменения параметров η_* и $\Pr$ величина $\theta'^2(\eta_*)/2\Pr$ близка к постоянной. Так, в интервале $1 < T_s/T_0 < 3$ величина $\theta'^2(\eta_*)/2$ равна примерно $(0{,}18 \div 0{,}19)\Pr$. Примем, что $\theta'^2(\eta_*)/2\Pr = 0{,}18$ и проведем интегрирование в знаменателе (1. 79), пользуясь методом разложения экспонента по Д. А. Франк-Каменецкому вблизи температуры нагретого тела T_s. В результате получим, пренебрегая малыми величинами порядка RT_s/E сравнительно с единицей

$$\sigma = \left(\beta + \frac{1}{\gamma_1}\right)\theta_s^2 e^{-1/\theta_s} = f(\theta_s), \tag{1.84}$$

где

$$\sigma = 0{,}18\frac{1}{\tau_h k_0}\left(\frac{RT_0}{E}\right)^2, \quad \theta_s = \frac{RT_s}{E}, \quad \beta = \frac{RT_0}{E}, \quad \gamma_1 = \frac{cE}{RQa_0}. \tag{1.85}$$

График функции $f(\theta_s)$ представлен на рис. 3.10 при $E=20$ ккал/моль, $Qa_0/c=1500$ ($\beta=0{,}25$, $\gamma_1=6{,}67$).

Как видно, кривая $f(\theta_s)$ монотонно возрастает от нуля, поэтому решение уравнения (1. 84) существует при любом σ. Следовательно, поджигание происходит всегда, если температура тела достаточно велика (θ_s больше или

равно θ_{s0}, отвечающего данному σ)*. При $\theta_s < \theta_{s0}$ тепловыделение в газе вследствие химической реакции недостаточно и имеет место отток тепла от тела; можно предполагать, что возникающее при этом распределение температуры стационарно. Критический режим достигается при $\theta_s = \theta_{s0}$. При $\theta_s > \theta_{s0}$ максимум температуры достигается в газе на некотором расстоянии от тела, зона реакции полностью поддерживает себя в тепловом отношении и способна распространяться по горючей смеси.

§ 2. Стационарная теория поджигания накаленными поверхностями как промежуточная асимптотика нестационарного процесса

Постановки рассмотренных в предыдущем параграфе задач были основаны на предпосылке, что в реагирующем веществе устанавливается стационарное распределение температуры — как внутри зоны химической реакции вблизи нагретой поверхности, так и вне ее, в области, где распределение температуры устанавливается в соответствии с внешними гидродинамическими и тепловыми условиями. Поджигание трактовалось как невозможность согласовать решение внутри зоны реакции с внешними тепловыми потоками.

Границы применимости стационарного подхода в теории поджигания можно получить, если рассмотреть более общую, нестационарную задачу и проследить развитие химической реакции от начального состояния реагирующего вещества до полного выгорания горючего или до выхода процесса на режим распространяющейся с постоянной скоростью волны химического превращения — решить задачу Коши для уравнений теплопроводности и диффузии с тепловыми источниками химической природы. Стационарные распределения температуры при таком исследовании должны получаться как некоторые промежуточные заторможенные состояния реагирующего вещества при определенных условиях поджигания; стационарная теория поджигания, которая, как мы видели, тесно связана со стационарной теорией теплового взрыва, и описывает эти промежуточные состояния. При других условиях подобные стационарные состояния отсутствуют, и развитие реакции во времени происходит с существенно большей скоростью.

Решение нестационарной задачи позволяет также определить границу между двумя предельными режимами экзотермической химической реакции: тепловым взрывом и поджиганием.

Нестационарная задача поджигания горючего вещества нагретой поверхностью значительно сложнее стационарной, для ее решения приходится привлекать численные методы [2, 9—11, 13—15] или развивать приближенную теорию, основанную на разбиении процесса на отдельные характерные стадии [12, 16, 17] или использующую в той или иной форме метод последовательных приближений [18, 19].

Анализ многочисленных исследований нестационарного процесса поджигания газов и конденсированных веществ, выполненных с помощью вычислительных и приближенных аналитических методов, сравнение с экспериментальными данными, а также подробная библиография по этому вопросу даны в обзоре А. Г. Мержанова и А. Э. Аверсона [20]. Из последующих работ отметим исследования по воспламенению искрой и накаленной нитью [21—24] (см. также [25]).

* Здесь наше изложение отличается от работы Шамбре [6].

Развитие поджигания во времени. Переход от теплового взрыва к поджиганию

Приведем сначала результаты численного исследования нестационарной задачи о поджигании, выполненного в работе А. Г. Мержанова, В. Г. Абрамова и В. Т. Гонтковской [2]. В некоторый момент времени реакционноспособное вещество помещается в цилиндрический сосуд, температура стенок которого намного превышает начальную температуру вещества и может обеспечить интенсивное протекание химической реакции. Задача заключается в выяснении развития температурного поля внутри сосуда во времени при различных размерах сосуда, соотношениях между температурой стенок и начальной температурой, кинетических и теплофизических характеристиках вещества.

Без учета выгорания нестационарное уравнение теплопроводности в безразмерных переменных имеет вид (ср. с уравнением (5. 1) главы 2)

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau}=\frac{1}{\xi}\frac{\partial}{\partial\xi}\xi\frac{\partial\theta}{\partial\xi}+2e^{\theta/(1+\beta\theta)} \qquad (0\leqslant\xi\leqslant\xi_0,\ \tau\geqslant 0). \tag{2.1}$$

Напомним переменные и параметры

$$\theta=\frac{E(T-T_s)}{RT_s^2},\qquad \xi=\frac{x}{l},\qquad \tau=\frac{t}{\tau_r},$$

$$\beta=\frac{RT_0^2}{E}\left(l^2=\frac{2RT_s^2\lambda}{QEk_s}e^{\frac{E}{RT_s}},\ \tau_r=\frac{\rho c}{\lambda}l^2\right) \tag{2.2}$$

(T_s — температура стенок).

Начальные и граничные условия зададим в виде

$$\tau=0,\ \theta(\xi,\ 0)=-\frac{E(T_s-T_н)}{RT_s^2}=-\theta_н;$$

$$\xi=\xi_0,\qquad \theta(\xi_0,\ \tau)=0;\qquad \xi=0,\qquad \frac{\partial\theta}{\partial\xi}(0,\ \tau)=0 \tag{2.3}$$

($T_н$ — начальная температура вещества в сосуде, $\xi_0=r_0/l$).

В работе [2] рассчитывались распределения температуры как функции времени и входящих в задачу трех безразмерных параметров: радиуса сосуда ξ_0, начальной температуры горючего вещества $\theta_н$ и параметра β, характеризующего отличие аррениусовской зависимости от экспоненциальной функции, которая получается при применении преобразования Д. А. Франк-Каменецкого. Анализ изменения распределений температуры во времени позволил установить следующую картину процесса, которая изображена на рис. 3.11 при $\theta_н=11{,}7$, $\beta=0{,}03$ и $\xi_0=1{,}12$ (*а*); 2,45 (*б*); 3,16 (*в*). Около кривых указаны моменты времени, к которым они относятся.

При значениях ξ_0, близких к критическому $\xi_*=1$, прогрев всего объема сосуда до температуры стенок происходит практически одновременно (для параметров рис. 3.11, *а* за время $\tau=0{,}845$), после чего в центре сосуда начинается быстрое прогрессирующее возрастание температуры.

По мере увеличения ξ_0 (рис. 3.11, *б*, *в*) все более отчетливо проявляется неодновременность прогрева газа. Еще до того момента, когда в центре сосуда достигается температура стенок, у границ сосуда зарождается максимум разогрева, который затем увеличивается и смещается к центру в виде тепловой волны возрастающей амплитуды. Поскольку расчет производился без учета выгорания, то четкого перехода к распространению пламени на рис. 3.11, *б*, *в* не наблюдается. Если ξ_0 не очень велико (рис. 3.11, *б*), эта волна доходит до центра и тепловой взрыв происходит так же, как и при равно-

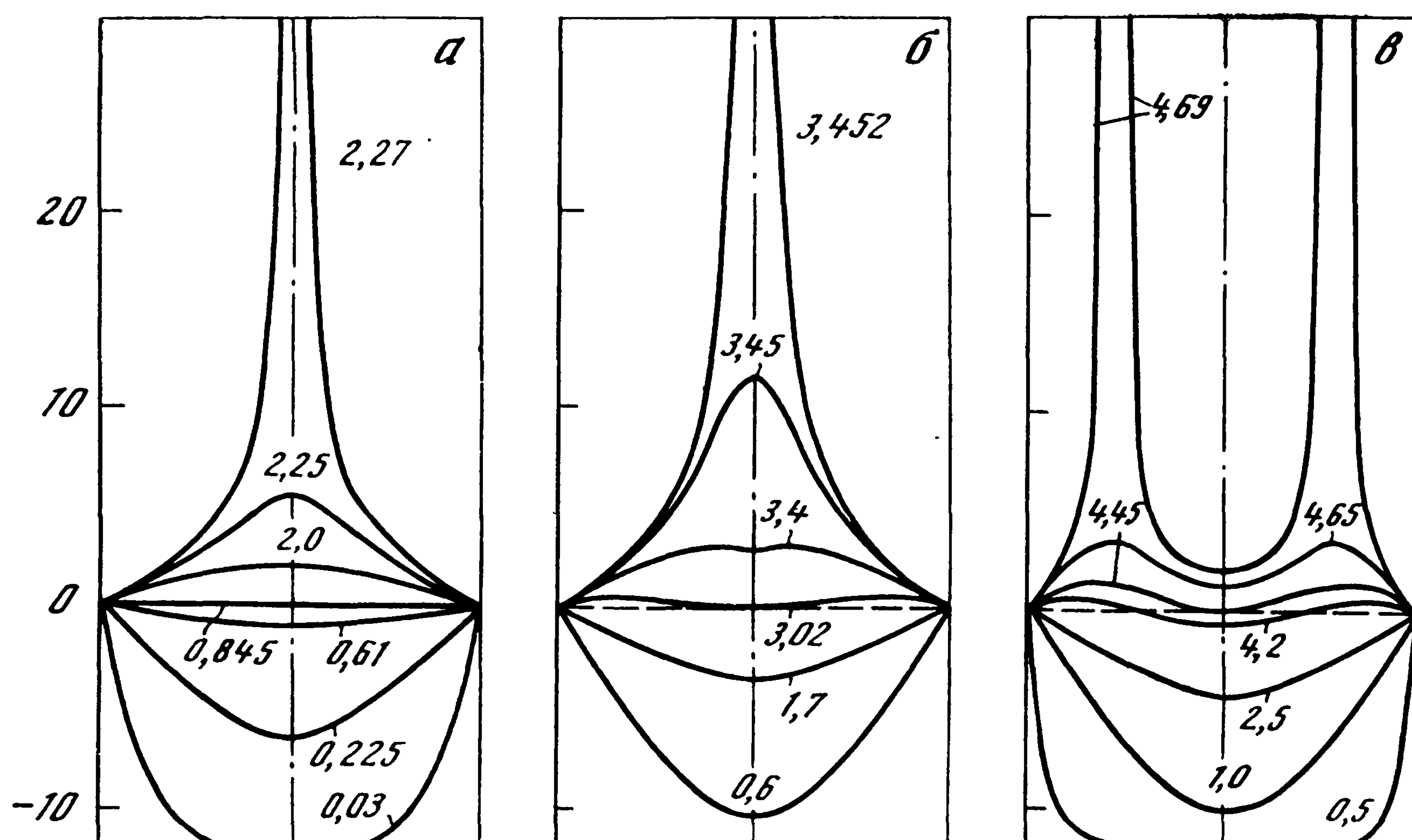


Рис. 3.11

Изменение пространственных распределений температуры во времени при поджигании горючей смеси в цилиндрических сосудах [2]

мерном прогреве. При больших ξ_0 волна не успевает дойти до центра, и быстрый рост температуры начинается на некотором расстоянии от него, тем большем, чем больше ξ_0. При достаточно больших ξ_0 происходит поджигание вблизи стенок сосуда, а температура в центре практически не меняется и остается равной начальной температуре до момента прихода пламени.

Итак, при заданной температуре стенок $T_в$ и заданной начальной температуре вещества $T_н$ ($T_в > T_н$) в зависимости от размера сосуда ξ_0 возможны следующие режимы протекания реакции *.

1°. Стационарный режим, при котором температура вещества незначительно превышает температуру стенок, — при $\xi_0 < \xi_*$.

2°. При $\xi_* < \xi_0 < \xi_1$ происходит самовоспламенение вещества как целого (тепловой взрыв): быстрый рост температуры по всему объему, характеризующийся тем, что после прогрева всей смеси до температуры стенок $T_в$ температура становится максимальной в объеме сосуда вдали от его стенок.

3°. При $\xi_0 > \xi_1$ наблюдается снова быстрый рост температуры, но максимум температуры достигается вблизи стенок, и лишь потом тепловая волна, т. е. пламя, приносит температуру в центр сосуда. Образование максимума температуры вблизи стенок обусловлено более ранним тепловыделением в этой области. Как показывают расчеты, смещение максимума связано с его асимметрией, т. е. неравенством производных температуры по обе стороны от максимума. По мере смещения максимума он симметризуется, и его положение стабилизируется, т. е. абсцисса максимума стремится к определенному значению ξ.

* Подчеркнем, что, по определению, безразмерный радиус цилиндра ξ_0 зависит от температуры стенок цилиндра. В сосуде с данным r_0 при увеличении температуры стенок также можно наблюдать все характерные режимы протекания реакции в порядке их перечисления.

Зависимость величины ξ от ξ_0 наглядно иллюстрирует закономерности перехода от самовоспламенения к поджиганию — рис. 3.12. При $\xi_* < \xi_0 < \xi_1$ ($\xi_*=1{,}017$ [26], $\xi_1=2{,}45 \div 2{,}5$ [12]) максимум температуры находится в центре сосуда ($\xi=0$) и имеет место режим теплового взрыва. В переходной области при $\xi_0 > \xi_1$ величина ξ быстро растет с ростом ξ_0, асимптотически приближаясь к кривой $\xi=0{,}707 - \mathrm{const}/\sqrt{\xi_0}$, величина const равна $\sim 0{,}65$ [9]. Между тепловым взрывом и поджиганием нет такой четкой границы, как между стационарной реакцией и тепловым взрывом: существует переходная область ($\xi_0 > \xi_1$), в которой с увеличением размера сосуда координата точки воспламенения перемещается от центра сосуда к его поверхности. При больших значениях $\xi_0 \gg 10$ наблюдается поджигание.

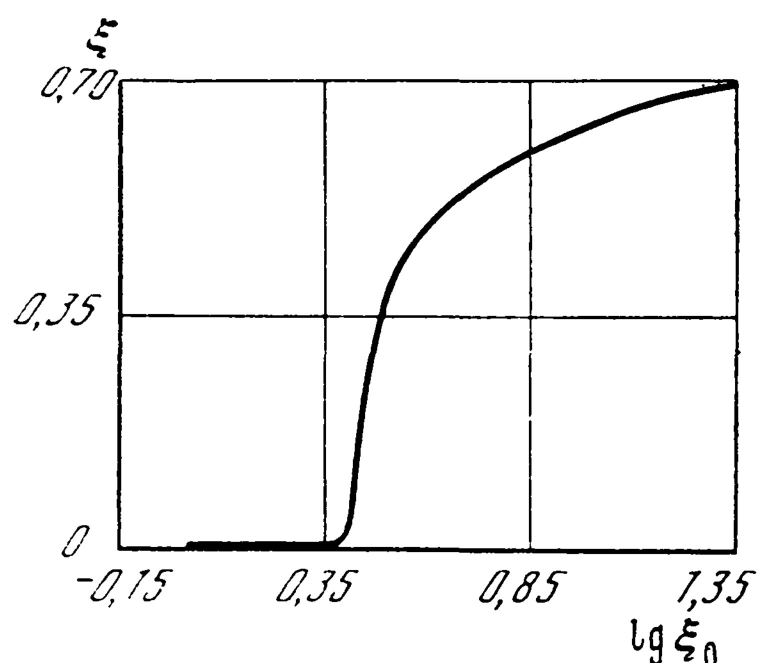


Рис. 3.12

Отклонение местоположения максимума температуры от центра сосуда при воспламенении горючей смеси в цилиндрических сосудах различного радиуса [2]

Дадим приближенную нестационарную теорию поджигания и, в частности, получим выражение для критического значения ξ_1 для плоского сосуда, одна из стенок которого имеет температуру, значительно превышающую температуру второй стенки.

Сначала, в первом приближении, пренебрежем тепловыделением в химической реакции и рассчитаем прогрев холодного вещества горячими стенками сосуда. С течением времени производная температуры у стенки уменьшается, и можно найти время, необходимое для того, чтобы производная достигла критического значения, ниже которого в стационарной теории нет решения и наступает поджигание. Это время можно назвать периодом индукции поджигания. Однако для того, чтобы этот расчет имел смысл, необходимо, чтобы за время индукции не было прогрето все вещество. Поставим условие, чтобы повышение температуры у холодной стенки, которое обусловлено тепловым потоком, приходящим от горячей стенки, было мало. Это условие дает критическое значение размера сосуда ξ_1: при бóльших размерах имеет место поджигание.

Следует особо подчеркнуть, что в условие поджигания и, следовательно, в выражение для ξ_1 будет входить не только температура стенки, но и начальная температура вещества. В этом отличие условия поджигания от условия возникновения теплового взрыва: в частности, при $T_н < T_s$ выражение для ξ_* зависит лишь от T_s, но не от $T_н$. В случае $T_н = T_s$ зажигание не произойдет ни при каком размере сосуда, так как, если в момент $t=0$ температура смеси равна температуре стенок, то затем при $t > 0$ обязательно будет $T > T_s$, т. е. стенки сосуда лишь охлаждают вещество, и максимум температуры обязательно находится в середине сосуда.

Итак, на интервале времени, соответствующем периоду индукции, решается уравнение

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} \qquad (2.4)$$

с условиями

$$\theta(0, \tau) = 0, \qquad \theta(\xi, 0) = -\theta_н, \qquad \theta(\infty\, \tau) = -\theta_н \qquad (2.5)$$

(горячая стенка совмещена с началом координат).

Решение задачи (2. 4), (2. 5) имеет вид

$$\theta(\xi, \tau) = -\theta_н \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} \int_{\xi}^{\infty} e^{-\eta^2/4\tau} d\eta\right). \tag{2. 6}$$

Найдем теперь время, за которое производная температуры достигает критической величины из стационарной теории теплового взрыва (см. (1. 14)):

$$-\left(\frac{\partial\theta}{\partial\xi}\right)_{\infty} = +\frac{\theta_н}{\sqrt{\pi\tau}} = 2. \tag{2. 7}$$

Таким образом, для периода индукции получаем

$$\tau_i = \theta_н^2/4\pi. \tag{2. 8}$$

Теперь поставим условие, что в момент времени τ_i нагрев одной стенки тепловым потоком с другой (расстояние между стенками $2\xi_1$) мал и равен h единиц характеристического интервала температуры RT_s^2/E, где h порядка единицы:

$$\frac{\theta_н}{\sqrt{\pi\tau_i}} \int_{2\xi_1}^{\infty} e^{-\eta^2/4\tau_i} d\eta = h. \tag{2. 9}$$

Поставив сюда τ_i из (2. 8) и воспользовавшись асимптотическим выражением

$$\int_{\alpha}^{\infty} e^{-x^2} dx \approx \frac{1}{2\alpha} e^{-\alpha^2}, \qquad \alpha \gg 1, \tag{2. 10}$$

получим для ξ_1 трансцендентное уравнение

$$e^{-4\pi\xi_1^2/\theta_н^2} = 2\pi h \xi_1/\theta_н^2. \tag{2. 11}$$

Будем решать это уравнение последовательными приближениями: первое приближение дает

$$\xi_1^2 = \theta_н^2/4\pi \tag{2. 12}$$

или в размерном виде ($\xi_1 = r_1/l$)

$$r_1 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{E(T_s - T_н)}{RT_s^2} \sqrt{\frac{RT_s^2\lambda}{QEk_s} e^{E/RT_s}}, \tag{2. 13}$$

второе приближение

$$\frac{4\pi\xi_1^2}{\theta_н^2} = \ln\frac{\theta_н}{h\sqrt{\pi}}, \qquad r_1 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{E(T_s - T_н)}{RT_s^2} \sqrt{\frac{RT_s^2\lambda}{QEk_s} e^{E/RT_s} \ln\frac{\theta_н}{\sqrt{\pi}\,h}}. \tag{2. 14}$$

Таким образом, ξ_1 зависит от $T_н$. Величина h может быть различной для сосудов разной формы (плоского, цилиндрического, сферического) и ее неопределенность связана с отсутствием резкого перехода от теплового взрыва в объеме к поджиганию вблизи стенки. Однако эта величина входит под знаком корня из логарифма и слабо влияет на границу перехода. Весь расчет имеет смысл, конечно, при $|\theta_н| \gg 1$.

Изложенный приближенный метод расчета, предложенный в [12] в связи с расчетами [2], основан на допущении, что в задаче о поджигании можно выде-

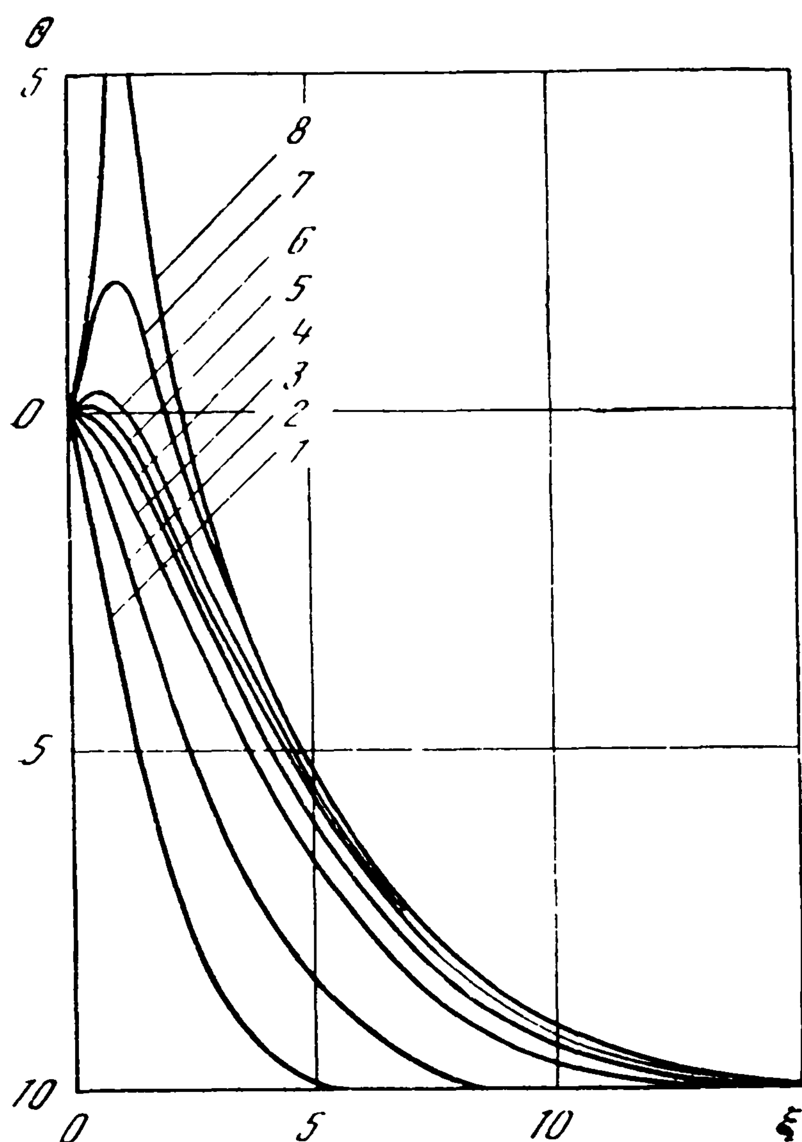


Рис. 3.13

Развитие во времени процессов поджигания горючей смеси накаленной плоской поверхностью [14]

Кривые 1—8 соответствуют моментам времени τ=2,1; 6,3; 12,1; 15,1; 16,8; 17,85; 19,15; 19,45 соответственно

лить три различные стадии: стадию прогрева вещества нагретой поверхностью, в которой вещество можно рассматривать как инертное, стадию квазистационарного протекания экзотермической химической реакции при заданных условиях теплоотвода и, наконец, стадию распространения пламени. Основное время до достижения критического условия поджигания идет на прогрев вещества; временем установления квазистационарного распределения температуры в зоне реакции, а также временем прогрессирующего протекания реакции после достижения предела поджигания пренебрегается за малостью.

Такая картина поджигания полностью подтверждается детальными численными расчетами [11, 13, 14]. Типичная картина процесса по данным работы [14] изображена на рис. 3.13 для $\theta_н=10$, $\beta=0{,}03$. В течение первой стадии процесса — прогрева реагирующего вещества — химическая реакция несущественна, вещество нагревается в основном за счет тепла, поступающего через поверхность. Вторая стадия процесса — саморазогрев прогретого слоя — характеризуется большим тепловыделением в результате химического превращения; тепловой поток на поверхности меняет знак, и поверхность превращается из источника тепла в холодильник. Критическое время поджигания (период индукции) накаленной поверхностью $\tau_i=\theta_н^2/4\pi=$ $=0{,}0796\,\theta_н^2$ находится в согласии с расчетным значением $\tau_i=0{,}105\,\theta_н^2$ [13].

Как показывают более подробные исследования [27], предложенный метод расчета поджигания является асимптотическим, переходящим в точный в пределе очень больших энергий активации химической реакции. Процедура приравнивания потоков тепла на границе зоны подогрева и зоны химической реакции является процедурой сращивания внешних и внутренних решений, описываемых дифференциальным уравнением с малым параметром, которым в нашем случае является обратная величина энергии активации. Внутреннее решение задачи, приводящее к условию (1. 14), имеет характерный масштаб l, который из-за резкой зависимости скорости реакции от температуры намного меньше толщины прогретого слоя, соответствующего решению (2. 6). О решении задач теории горения асимптотическим методом сращиваемых внешних и внутренних разложений подробно будет рассказано в главах, посвященных теории нормального распространения пламени; здесь мы ограничимся только ссылкой на работы по зажиганию [27—30], в которых использовался этот метод.

Отметим еще, что изменение (по сравнению с плоским случаем) критического условия поджигания, вызванное кривизной поверхности, может приводить к существенному изменению нестационарных характеристик зажигания. Об этом свидетельствует конкретный расчет времени зажигания для

плоского, цилиндрического и сферического образцов нитроклетчатки, выполненный в работах [31, 32].

Влияние выгорания реагента на закономерности нестационарного процесса поджигания

Приведенный выше численный расчет и приближенная теория не учитывают выгорания реагирующего вещества во время периода индукции. Численные расчеты, учитывающие выгорание, были выполнены в работе [14] для реакции первого порядка. В этой работе в связи с анализом влияния выгорания на процесс теплового взрыва решалась система уравнений, которая уже была приведена в главе 2 — формулы (5. 1), (5. 2). В качестве начальных и граничных условий для этой системы выбирались

$$\begin{aligned} &\tau=0, \quad \theta(\xi,\ 0)=-\theta_н, \quad a(\xi,\ 0)=a_0; \\ &\xi=0, \quad \theta(0,\ \tau)=0; \quad \xi=\infty, \quad \partial\theta/\partial\xi=0. \end{aligned} \tag{2.15}$$

Влияние параметра $\tilde{\gamma}=2RT_0^2\rho c/QE$, характеризующего выгорание вещества, на процесс зажигания проиллюстрировано на рис. 3.14, *а*, *б*, *в*, для $\theta_н=5$, $\beta=0{,}03$ и $\tilde{\gamma}=0{,}01$ (*а*), 0,3 (*б*), 0,56 (*в*). Если при малых $\tilde{\gamma}$ (рис. 3.14, *а*, кривые *1—6* отвечают моментам времени $\tau=2{,}1$; 4,2; 5,45; 6,3; 7,35; 7,55), поджигание происходит аналогично рассмотренному выше случаю с $\tilde{\gamma}=0$ (рис. 3.13), то при увеличении $\tilde{\gamma}$ картина поджигания меняется. При $\tilde{\gamma} < 1/\theta_н$ ($\gamma\theta_н=1$ отвечает температуре стенок, равной адиабатической температуре горения) процесс поджигания еще можно разделить на две стадии: прогрев и саморазогрев вещества в прогретом слое (рис. 3.14, *б*, кривые *1—6* отвечают $\tau=4{,}2$; 11,5; 17; 25; 33,5; 42). При $\tilde{\gamma}=0{,}3$ (рис. 3.14, *б*) реакция у поверхности доходит почти до конца, и саморазогрев происходит без существенного самоускорения. При $\tilde{\gamma}>1/\theta_н$ (рис. 3.14, *в*, кривые *1—6* отвечают $\tau=4{,}2$; 12,5; 38; 71,5; 105; 147,5) стадия разогрева вообще отсутствует, вырождается: происходит выжигание вещества при непрерывном подводе тепла извне.

Мы рассмотрели в этой главе инициирование волны химического превращения в случае, когда начальный очаг реакции создавался вблизи поверхности нагретого до высокой температуры тела вследствие резкой зависимости скорости реакции от температуры. Тепловой очаг инициирования можно создавать и в объеме горючего газа — электрической искрой [33], пережигаемой проволочкой [34, 35], лазерным пробоем и другими способами; при этом для инициирования волны реакции необходимо, чтобы начальный очаг имел высокую температуру и достаточные размеры [33, 36]. Поджигание в этом случае носит существенно нестационарный характер и не имеет промежуточной стационарной асимптотики, которая рассматривается в настоящей главе. На формирование волны горения в этом случае существенное влияние должны оказывать газодинамические факторы.

Отметим, что исследования поджигания горючего вещества производились также при различных условиях теплообмена с поверхностью (постоянным, заданным на поверхности тепловым потоком [37—39], при ньютоновском теплообмене на горючей поверхности [10, 16, 17, 31, 39, 40]), с учетом боковых тепловых потерь в окружающую среду [41, 42], при различных способах подвода тепла в поверхностные слои вещества (например, потоком лучистой энергии [28, 29]; см. также [20]), для источников зажигания с конечным запасом тепла (зажигание накаленным телом конечных размеров) [30, 43—45]. Результаты теоретических исследований нашли широкое применение в экспериментах по определению термокинетических параметров гомоген-

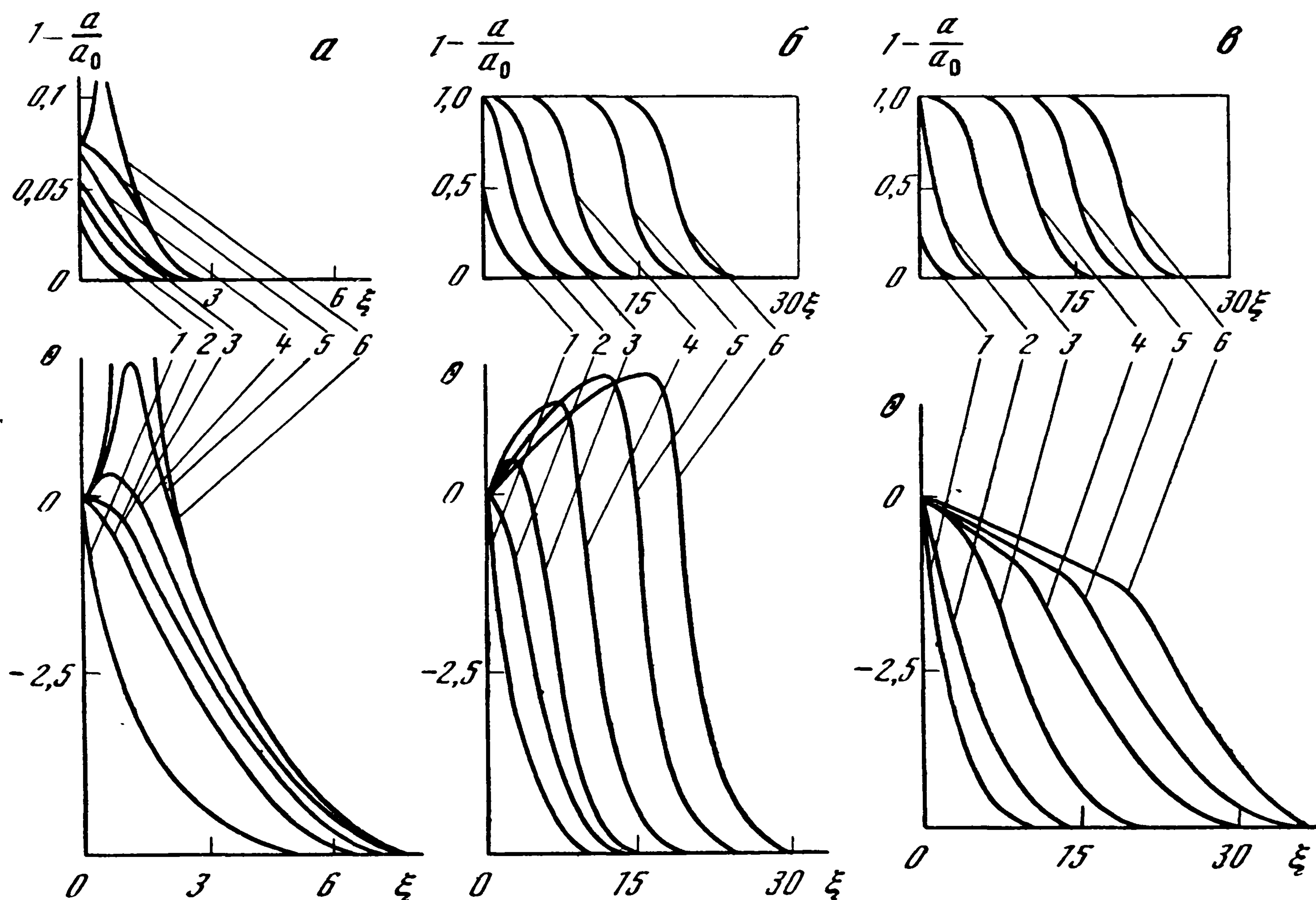


Рис. 3.14

К иллюстрации влияния выгорания реагента на развитие процесса поджигания [14]

ных реакций при помощи характеристик воспламенения [20, 32, 46, 47] и в практике использования горючих газов, жидкостей, порохов и конденсированных взрывчатых веществ [48—51].

§ 3. Инициирование химической реакции активными центрами

При химическом превращении, идущем посредством цепного разветвленного процесса, интенсифицировать реакцию можно введением в газовую смесь активных центров, обеспечивающих развитие цепи. Активные центры (радикалы, атомы, ионы) вступают в промежуточные акты превращения с большой активностью — часто с практически нулевой энергией активации; скорость этих актов определяется частотой столкновений активных центров с компаньонами по элементарным актам, так что суммарная скорость химического превращения оказывается большой даже при незначительной концентрации активных частиц — об этом уже достаточно говорилось в первой главе. Здесь следует подчеркнуть, что вне полуострова воспламенения реакции обрыва цепей также идут достататочно быстро (малая энергия активации) и процесс можно считать изотермическим.

Рассмотрим вопрос о цепном инициировании волны превращения для определенной схемы химического процесса, содержащей нелинейное «взаимодействие цепей» и моделирующей взаимодействие водорода с кислородом при низких температурах. Следует отметить, что проводимое ниже рассмотрение носит в достаточной степени модельный характер. Применение этой схемы в конкретной ситуации в системе H_2+O_2 (уравнения (3. 1), (3. 2),

см. ниже) связано на самом деле с некоторыми дополнительными осложнениями.

Исследование критических условий инициирования в этой схеме может быть сведено к анализу стационарных распределений участвовавших в реакции химических компонент после затухания реакции; отсутствие нетривиального решения означает инициирование незатухающей волны химического превращения, приводящей к полному потреблению недостающего компонента. Таким образом, в постановке этой задачи, которая была сформулирована и решена И. М. Гельфандом и Я. Б. Зельдовичем [52], используется основная идея теории теплового взрыва — рассматривать инициирование процесса как условие невозможности осуществления стационарных решений; специфической особенностью данного случая является то, что стационарные распределения возникают уже после того, как прошла химическая реакция, тогда как в стационарной теории теплового взрыва рассматривались стационарные решения, предшествующие взрыву.

Предполагается, что в исходной водородо-кислородной смеси кислород содержится в недостатке, так что завершение реакции определяется выгоранием кислорода. Кроме кислорода, активную роль в схеме процесса играют еще два промежуточных продукта: одним из них является ведущий реакцию активный центр малого молекулярного веса (атом водорода), способный легко диффундировать и вызывать распространение реакции по объему, другим — катализатор (радикал HO_2), обеспечивающий размножение активного центра.

Будем исходить из того, что при низких температурах в горючей смеси H_2+O_2 осуществляется процесс



$$H+O_2=HO_2, \tag{3. 1}$$



$$H+HO_2+2H_2=3H+H_2O+OH. \tag{3. 2}$$

В действительности первая реакция, в которой активный центр H расходуется на образование катализатора HO_2, идет при тройном соударении реагирующих частиц, но при большом избытке H_2 ее можно записать в предложенном виде. Вторая реакция, в которой происходит разветвление активного центра H при участии катализатора HO_2, — результат нескольких реакций, и такая запись допустима, если все лимитирует одна из этих реакций. Дальнейшую судьбу OH рассматривать не будем, полагая, что этот промежуточный продукт каким-либо образом исключается из основного процесса разветвления цепей. Основными участниками реакции являются, таким образом, атомы водорода, молекулы кислорода и молекулы HO_2, конечным продуктом — вода.

Поскольку молекулярный вес HO_2 и O_2 намного превышает молекулярный вес атомов водорода, диффузию этих частиц следует считать медленной по сравнению с диффузией атомов H; поэтому в дальнейшем будем считать, что HO_2 и O_2 не диффундируют вообще.

Обратим внимание читателя на некоторые особенности кинетической схемы (3. 1)—(3. 2). Химическое превращение осуществляется в результате автокаталитического процесса, активные центры порождают катализатор HO_2, который обеспечивает прогрессирующее размножение этих же активных центров. Видно, что для наибыстрейшего протекания превращения константы скоростей первой и второй реакции должны быть сопоставимы. Если первая реакция идет со значительно большей скоростью, весь процесс происходит замедленно, потому что все активные центры переходят в катализатор и

вторая реакция не идет из-за недостаточной концентрации активных центров. Если же, напротив, скорость первой реакции мала, то мало будет образовываться катализатора, и в силу уже этой причины скорость основной, второй, реакции будет незначительна.

Реакция (3. 2) описывает взаимодействие цепей, обеспечивающее в изотермических условиях инициирование и распространение волны реакции. Ясно, что решающую роль в инициировании процесса играет то количество активных центров, которое вначале вводится в систему. Если центров — атомов H — достаточно много, то срабатывает механизм разветвления, и концентрация их начинает увеличиваться. Если центров мало, то все они израсходуются на образование катализатора, и химический процесс остановится. Отметим, что в неизотермических условиях процесс может начаться, даже если взаимодействие цепей не осуществляется: тепловыделение в результате реакции может привести к достижению критической температуры, при которой и без катализатора HO_2 происходит быстрое линейное разветвление цепей.

Будем рассматривать следующую задачу: если в исходную газовую смесь H_2+O_2 внести порцию активных центров H, окажется ли эта затравка достаточной, чтобы вызвать реакцию во всем объеме, или же реакция будет носить локальный характер и через некоторое время затухнет.

Введем следующие обозначения концентраций: H — a, O_2 — g, HO_2 — h, а константы первой и второй реакции обозначим соответственно через k_1 и k_2. Все превращение будем рассматривать при постоянной температуре. Выпишем основные кинетические уравнения

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D\Delta a - k_1 ag + 2k_2 ah, \tag{3. 3}$$

$$\frac{\partial g}{\partial t} = -k_1 ag, \tag{3. 4}$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = k_1 ag - k_2 ah. \tag{3. 5}$$

Здесь D — коэффициент диффузии атомарного водорода — диффузионным переносом других реагентов пренебрегаем.

В начальный момент времени — момент инициирования ($t=0$) — концентрацию молекул кислорода примем во всем объеме горючей смеси за единицу (это не ограничивает общности анализа) и, кроме того, зададим некоторое начальное распределение в пространстве концентрации активных центров — атомов водорода. Что касается катализатора HO_2, то будем считать, что его в начальный момент времени нет.

Итак, имеем

$$t=0,\ a=a_0\ (x,\ y,\ z),\ g=1,\ h=0. \tag{3. 6}$$

Обратим внимание на то, что инициирование является нелинейным процессом; если в систему вводится малое количество активных центров, для которых можно рассматривать линеаризованное первое уравнение, то сразу видно, что концентрация активных центров будет уменьшаться — процесс затухнет. Другими словами, система кинетических уравнений является устойчивой по отношению к малым возмущениям начальных данных, тривиальное решение $g=1$, $a=0$, $h=0$ является стационарным и устойчивым решением.

Определим отличие между процессом, который развивается без ограничения, — процессом инициирования и затухающим процессом. Будем рассуждать следующим образом. Предположим, что произошло затухание, т. е. выгорело какое-то количество вещества, и процесс остановился. Найдем форму выгоревшей «лунки» и определим условия, при которых эта задача имеет решение. Отсутствие решения этой задачи будем рассматривать как реализацию второй альтернативы. Ясно, что если имеет место инициирование процесса, то в каждой точке (x, y, z) объема горючей смеси функция $g(x, y, z, t)$ стремится к нулю при $t \to \infty$ (полностью выгорает кислород), напротив, если при большом времени $\lim\limits_{t\to\infty} g(x, y, z, t) \neq 0$, процесс затухает. Поскольку из уравнения (3. 4) следует

$$g = \exp\left(-k_1 \int_0^t a(x, y, z, t)\,dt\right), \tag{3.7}$$

то затухание осуществляется, если хотя бы в одной точке пространства

$$u(x, y, z) = \int_0^\infty a(x, y, z, t)\,dt < \infty. \tag{3.8}$$

Эта функция определяет общее число участвовавших в реакции атомов водорода в данной точке, а $\exp(-k_1 u) = g(x, y, z, \infty)$ представляет собой концентрацию оставшегося кислорода, т. е. характеризует форму «лунки».

Поделив уравнение (3. 5) на уравнение (3. 4), получим уравнение, интегрирование которого с учетом начальных условий дает связь концентраций h и g:

$$h = \frac{1}{\varkappa - 1}(g - g^{\varkappa}), \qquad \varkappa = \frac{k_1}{k_2}. \tag{3.9}$$

Используя уравнения (3. 4) и (3. 5), перепишем уравнение (3. 3) в виде

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D\Delta a - 2\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial g}{\partial t}. \tag{3.10}$$

Введем обозначение

$$p(x, y, z, t) = \int_0^t a(x, y, z, t)\,dt. \tag{3.11}$$

Интегрируя (3. 10) от 0 до t и используя начальное условие и формулы (3. 7) и (3. 9), получим

$$a(x, y, z, t) - a_0 = D\Delta p - \frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 1} e^{-k_1 p} + \frac{2}{\varkappa - 1} e^{-k_2 p} + 1. \tag{3.12}$$

При затухании процесса функция $p(x, y, z, t)$ при $t \to \infty$ стремится к конечной функции $u(x, y, z)$ и, следовательно, в силу сходимости интеграла (3. 8) функция $a(x, y, z, t)$ стремится к нулю. Переходя в уравнении (3. 12) к пределу $t \to \infty$, получаем

$$D\Delta u - \frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 1} e^{-k_1 u} + \frac{2}{\varkappa - 1} e^{-k_2 u} + a_0(x, y, z) + 1 = 0. \tag{3.13}$$

При затухании процесса $u(x, y, z)$ должно быть равно нулю в бесконечно отдаленных от области инициирования точках: если инициирование осуще-

ствлялось в ограниченной области ($a_0(x, y, z)$ — финитная функция), то, естественно, вдали от места ввода центров решение задачи остается равным начальным данным. Это и есть граничное условие для уравнения (3. 13) при финитной функции $a_0(x, y, z)$. Упростим вид уравнения — введем безразмерные переменные:

$$x\sqrt{\frac{k_1}{D}}=x', \qquad y\sqrt{\frac{k_1}{D}}=y', \qquad z\sqrt{\frac{k_1}{D}}=z', \qquad k_1u=v \tag{3.14}$$

(штрихи, которыми отмечены здесь новые переменные, в дальнейшем будем опускать).

Уравнение (3. 13) перейдет в уравнение

$$\Delta v-\frac{\varkappa+1}{\varkappa-1}e^{-v}+\frac{2}{\varkappa-1}e^{-\varkappa v}+a_0(x, y, z)+1=0 \tag{3.15}$$

с граничным условием $v(x, y, z)\to 0$ при $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}\to\infty$; основной вопрос задачи: при каких функциях $a_0(x, y, z)$ задача имеет решение и при каких — не имеет.

Найдем решения задачи в простейших случаях.

1°. Пусть $a_0(x, y, z)=\text{const}$. Этот случай — вырожденный: начальное распределение активных центров — функция, не обращающаяся в нуль на бесконечности. При таком инициировании очевидно, что решение не должно зависеть от x, y, z, т. е. тоже является константой, которая определяется уравнением

$$f(v)=a_0, \quad f(v)=\frac{\varkappa+1}{\varkappa-1}e^{-v}-\frac{2}{\varkappa-1}e^{-\varkappa v}-1. \tag{3.16}$$

Функция $f(v)$ имеет вид, изображенный на рис. 3.15, *а* (график построен при $\varkappa=2$); она выходит из начала координат, достигает максимума при $v=v_1$, а затем убывает и при $v\to\infty$ стремится к горизонтальной асимптоте, равной —1.

Из рисунка видно, что уравнение (3. 16) имеет два решения, если $a_0<f(v_1)$, одно решение, если $a_0=f(v_1)$, и не имеет решения, если $a_0>f(v_1)$. Таким образом, $a_0=f(v_1)$ есть минимальное значение для a_0, начиная с которого цепная реакция будет развиваться и идти до полного потребления кислорода. При меньших a_0 она затухает. Из двух возможных решений уравнения (3. 16) физический смысл имеет лишь решение, отвечающее меньшему значению v. К этому выводу можно прийти, рассматривая предельный переход $a_0\to 0$; из физических соображений ясно, что при этом решение задачи должно стремиться к нулю — меньшее решение этому условию удовлетворяет, а большее — противоречит.

2°. Рассмотрим одномерную задачу с вводом активных центров в малой области. В этом случае весь процесс определяется одной переменной x, и уравнение (3. 13) принимает вид

$$\frac{d^2v}{dx^2}-f(v)+a_0(x)=0. \tag{3.17}$$

Пусть

$$a_0(x)=A_0\delta(x) \tag{3.18}$$

($\delta(x)$ — δ-функция Дирака, атомы Н вводятся в узкой области вблизи $x=0$, A_0 — полное количество активных центров).

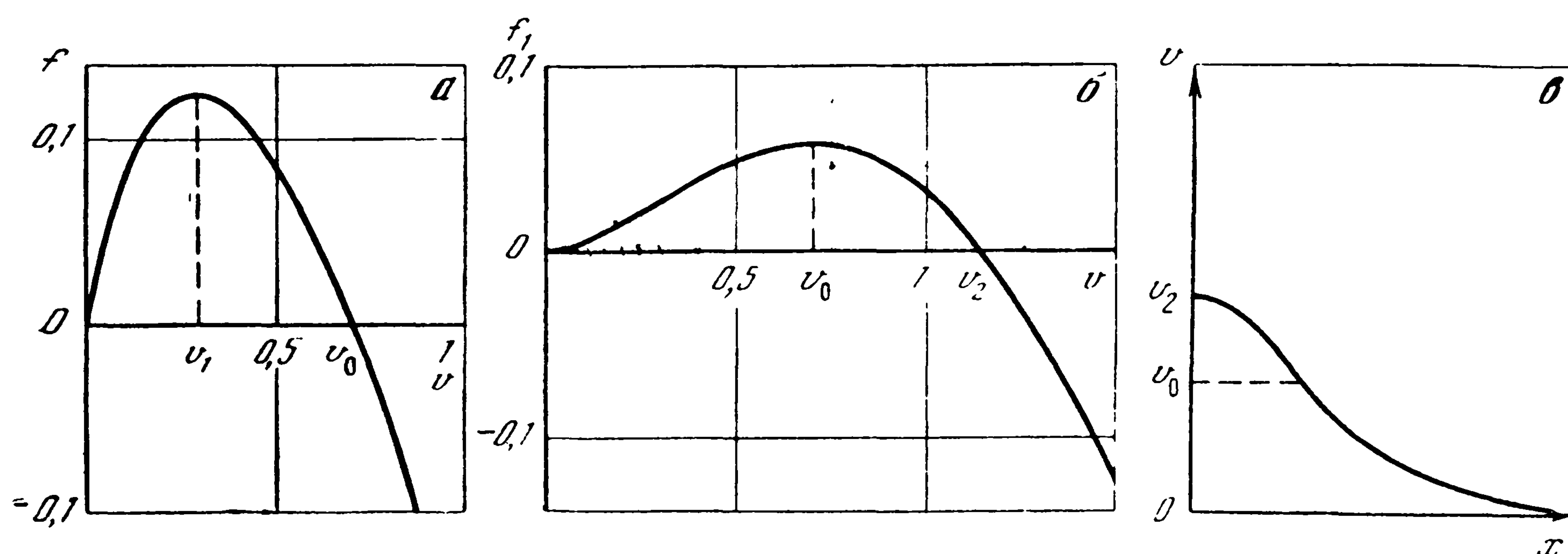


Рис. 3.15

Графики функций f (v) (а), f_1 (v) (б), v (x) (в)

Уравнение (3. 17) можно решать справа и слева от $x=0$, а затем сшить решения друг с другом, используя то, что сами функции должны быть непрерывными в точке $x=0$, а их производные, характеризующие диффузионные потоки, должны претерпевать скачок в этой точке, равный

$$\frac{dv}{dx}(+0) - \frac{dv}{dx}(-0) = -A_0. \tag{3.19}$$

Последнее условие легко получить из уравнения (3. 17), если его проинтегрировать по x от $x=-\varepsilon$ до $x=+\varepsilon$, а затем ε устремить к нулю. Разность производных получится из первого члена уравнения, интеграл от второго члена — ограниченной функции $f(v)$ — обратится в нуль, а интеграл от δ-функции даст ее нормирующий множитель A_0. В силу четности функции $a_0(x)$ и инвариантности уравнения (3. 17) относительно замены x на $(-x)$, решение также должно быть симметричной функцией x. Поэтому должно быть $dv/dx\,(+0)=-dv/dx\,(-0)$, т. е.

$$\frac{dv}{dx}(+0) = -\frac{1}{2}A_0 \tag{3.20}$$

и задачу можно решать на полупрямой $x \geqslant 0$ (или $x \leqslant 0$).

Итак, будем рассматривать уравнение

$$\frac{d^2v}{dx^2} - f(v) = 0 \tag{3.21}$$

с граничными условиями

$$\lim_{x\to\infty} v(x) = 0, \qquad v'(0) = -{}^1/_2A_0. \tag{3.22}$$

Перейдем к переменным v, $\varphi = dv/dx$ и преобразуем уравнение к виду

$$\varphi\frac{d\varphi}{dv} = f(v), \tag{3.23}$$

для которого граничным условием является

$$v=0, \quad \varphi=0 \tag{3.24}$$

(при стремлении решения к нулю на бесконечности стремится к нулю и производная решения).

Интегрируя (3. 23) с учетом (3. 24), имеем

$$\varphi = \pm\sqrt{2f_1(v)}, \quad \text{где} \quad f_1(v) = \int_0^v f(v)\,dv. \tag{3. 25}$$

Из свойств функции $f(v)$ (см. рис. 3.15, *а*) следует, что $f_1(v)$ имеет единственный положительный нуль v_2; $f_1(v) > 0$ при $0 < v < v_2$; $f_1(v) < 0$ при $v > v_2$; при $v=0$ $f_1(v)$ имеет двукратный нуль. График функции $f_1(v)$ представлен на рис. 3.15, *б*.

Поскольку нас интересуют действительные решения задачи, $f_1(v)$ может изменяться в отрезке $0 \leqslant v \leqslant v_2$.

Интегрируя уравнение (3. 25), получим

$$x = -\int_{v_2}^{v} \frac{dv}{\sqrt{2f_1(v)}} + C, \qquad v < v_2. \tag{3. 26}$$

Здесь знак минус перед интегралом взят из условия $v \to 0$ при $x \to \infty$, C — константа интегрирования.

По формуле (3. 26) легко построить зависимость x от v, обращая которую, получим график функции $v(x)$ (на рис. 3.15, *в* нанесена кривая $v(x)$ при $C=0$). Придавая различные значения константе C, можно сдвигать график параллельно оси x. Необходимое значение C и окончательное положение кривой $v(x)$ фиксируется граничным условием (3. 20). Кривая $v(x)$ имеет точку перегиба, соответствующую $v=v_0$, в которой производная dv/dx имеет максимальное по абсолютной величине значение, а каждое значение производной dv/dx между нулем и значением в точке перегиба принимается дважды при $0 \leqslant x < \infty$. Поэтому поставленная задача имеет решение, если $A_0/2$ не превосходит $\max |dv/dx| = -dv/dx\,(v_0)$. Поскольку

$$\frac{dv}{dx}(v_0) = -\sqrt{2f_1(v_0)}, \tag{3. 27}$$

то, следовательно, решение существует, если только

$$\frac{1}{2}A_0 \leqslant \max\sqrt{2f_1(v)} = \sqrt{2\int_0^{v_0} f(v)\,dv}. \tag{3. 28}$$

В этом случае разветвленная цепная реакция затухает. Если же A_0 больше указанного критического значения, то происходит инициирование реакции. Уже применявшееся ранее соображение о том, что при $a_0 \to 0$ $v(x)$ должна стремиться к нулю в каждой точке пространства, указывает на то, что физический смысл имеет лишь часть кривой рис. 3.15, *в* ниже точки перегиба; значения v, соответствующие именно этой части кривой, в соответствии с граничным условием (3. 20) стремятся к нулю при $a_0 \to 0$ ($A_0 \to 0$). Эта часть кривой соответствует участку возрастания функции $f_1(v)$ и $f(v) > 0$, т. е. интервалу $0 < v \leqslant v_0$.

Итак, для сравнительно простой кинетической схемы, в определенных модельных представлениях приближенно описывающей реакцию окисления водорода, удалось строго получить условия воспламенения горючей смеси активными центрами. В общем случае необходимо прямое интегрирование уравнений нестационарных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зельдович Я. Б.* Теория зажигания накаленной поверхностью. — ЖЭТФ, 1939, т. 9, № 12, с. 1530—1534.
2. *Мержанов А. Г., Абрамов В. Г., Гонтковская В. Т.* О закономерностях перехода от самовоспламенения к зажиганию. — Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 1, с. 156—159.
3. *Shouman A. R., Donaldson A. B.* The stationary problem of thermal ignition in a reactive slab with unsymmetric boundary temperature. — Combust. and Flame, 1975, vol. 24, N 2, p. 203—210.
4. *Шлихтинг Г.* Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974. 711 с.
5. *Williams G. C., Hottel H. C., Morgan A. C.* The combustion of methane in a jet mixed reactor. — In: 12th Symp. Combust. Pittsburgh: 1969, p. 913—920.
6. *Chambre P. L.* On the ignition of a moving combustible gas stream. — J. Chem. Phys., 1956, vol. 25, N 3, p. 417—422.
7. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. М.: Гостехиздат, 1953. 788 с.
8. *Лойцянский Л. Г.* Механика жидкости и газа. 5-е изд. М.: Наука, 1978. 736 с.
9. *Seeger R. J.* On computional techniques for certain problems in fluid dynamics. — In: Proc. of the Sympos. on large-scale digital calcul. machinery. Cambridge: Harvard Univ. Press, 1948, p. 157—168.
10. *Hicks B. L.* — J. Chem. Phys., 1954, vol. 22, N 3.
11. *Cook G. B.* The initiation of explosion in solid secondary explosives. — Proc. Roy. Soc. L., 1958, vol. A246, N 1245, p. 154—160.
12. *Зельдович Я. Б.* К теории зажигания. — Докл. АН СССР, 1963, т. 150, с. 283—285.
13. *Вилюнов В. Н., Сидонский О. Б.* К теории воспламенения конденсированных систем накаленной поверхностью. — Докл. АН СССР, 1963, т. 152, с. 131—133.
14. *Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г.* Закономерности зажигания конденсированных взрывчатых веществ при идеальном теплообмене на поверхности с учетом выгорания. — ИФЖ, 1965, т. 9, N 2, с. 245—260.
15. *Шкадинский К. Г., Барзыкин В. В.* Закономерности зажигания газов накаленной поверхностью с учетом диффузии и гидродинамики. — ФГВ, 1968, т. 4, № 2, с. 176—181.
16. *Вилюнов В. Н.* К тепловой теории зажигания. — ФГВ, 1966, № 2, с. 77—82.
17. *Friedman M. H.* A generalized thermal explosion criterion — explosion and illustrative applications. — Combust. and Flame, 1967, vol. 11, N 3, p. 239—246.
18. *Enig I. W.* Critical condition in time-dependent thermal explosion theory. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, N 12, p. 4012—4013.
19. *Гришин А. М.* О зажигании реагирующих веществ. — ПМТФ, 1966, № 5, с. 25—30.
20. *Merzhanov A. G., Averson A. E.* The present state of the thermal ignition theory: an invited review. — Combust. and Flame, 1971, vol. 16, N 1, p. 89—124.
21. *Гаврилин А. И., Мельников М. А., Шнейдер В. Б.* О зажигании инициирующих взрывчатых веществ электрической искрой. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 44—49.
22. *Вилюнов В. Н.* К теории искрового воспламенения. — Докл. АН СССР, 1973, т. 208 № 1, с. 66—70.
23. *Ballal D. R., Lefebvre A. H.* The influence of spark discharge characteristics of minimum ignition energy in flowing gases. — Combust. and Flame, 1975, vol. 24, N 1, p. 99—108.
24. *Вилюнов В. Н., Некрасов Е. А., Баушев В. С., Тимохин А. М.* О закономерностях искрового воспламенения и выхода на стационарный режим горения. — ФГВ, 1976, т. 12, № 3, с. 361—365.
25. *Friedman M. H.* A general thermal explosion criterion. Applications to initiation by imbedded wires. — Combust. and Flame, 1969, vol. 13, N 6, p. 567—576.
26. *Parks J. R.* Criticality criteria for various configurations of self-heating chemical as functions of activation energy and temperature of assembly. — J. Chem. Phys., 1961, vol. 34, N 1, p. 46—50.
27. *Буркина Р. С., Вилюнов В. Н.* Асимптотический анализ задачи зажигания реакционноспособного вещества нагретой поверхностью. — ПМТФ, 1976, № 6, с. 96—101.
28. *Linan A., Williams F. A.* — Combust. Sci. Techn., 1971, vol. 3, p. 91.
29. *Linan A., Williams F. A.* Radiant ignition of a reactive solid with indepth absorption. — Combust. and Flame, 1972, vol. 18, N 1, p. 85—98.
30. *Берман В. С., Рязанцев Ю. С.* О поджигании гомогенной реагирующей среды тепловым источником с конечным запасом тепла. — ПММ, 1976, т. 40, № 6, с. 1065—1069.
31. *Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г.* Приближенный метод решения задач тепловой теории зажигания. — Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 1, с. 131—134.
32. *Лисицкий В. И.* К вопросу об экспериментальной проверке тепловой теории зажигания. — ФГВ. 1970, т. 6, № 2, с. 230—232.

33. *Зельдович Я. Б., Симонов Н. Н.* К теории искрового воспламенения газовых взрывчатых смесей. — ЖФХ, 1949, т. 23, вып. 11, с. 1361—1374.
34. *Altman D., Grant A. F.* Thermal theory of solid-propellant ignition by hot wires. — In: 4th Symp. Combust. Baltimore: Williams and Wilkins, 1953, p. 158—161.
35. *Зарко В. Е., Хлевной С. С.* Зажигание баллиститного пороха накаленными проволочками. — ФГВ, 1968, т. 4, № 2, с. 158—170.
36. *Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Гонковская В. Т.* Задача об очаговом тепловом взрыве. — Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 2, с. 380—383.
37. *Price E. W., Bradley H. H., Hightower I. D., Fleming S. O.* Ignition of solid propellants. — AIAA (preprints), 1964, N 120. 38 p.
38. *Вилюнов В. Н., Сидонский О. Б.* К вопросу о зажигании конденсированных систем лучистой энергией. — ФГВ, 1965, № 4, с. 39—43.
39. *Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г.* К тепловой теории зажигания конденсированных веществ. — Докл. АН СССР, 1966, т. 169, № 1, с. 158—161.
40. *Enig I. W.* Approximate solutions in the theory of thermal explosions for semi-infinite explosives. — Proc. Roy. Soc. L., 1968, vol. A305, N 1481, p. 205—218.
41. *Барзыкин В. В., Худяев С. И.* К вопросу о критических условиях зажигания при наличии теплопотерь. — Докл. АН СССР, 1966, т. 169, № 6, с. 1366—1369.
42. *Вилюнов В. Н., Хлевной С. С.* Зажигание конденсированного вещества при наличии боковых теплопотерь. — ФГВ, 1974, т. 10, № 4, с. 512—517.
43. *Вилюнов В. Н., Колчин А. К.* О зажигании конденсированных веществ при кондуктивном подводе тепла от сред с плохой теплопроводностью. — ФГВ, 1966, № 3, с. 101—109.
44. *Аверсон А. Э., Розенбанд В. И.* Приближенные методы расчета критических условий зажигания. — ФГВ, 1968, т. 4, № 4, с. 519—525.
45. *Гольдшлегер У. И., Прибыткова К. В., Барзыкин В. В.* Зажигание конденсированных взрывчатых веществ накаленным телом конечных размеров. — ФГВ, 1973, т. 9, № 1, с. 119—123.
46. *Мержанов А. Г.* Неизотермические методы в химической кинетике. — ФГВ, 1973, т. 9, № 1, с. 4—36.
47. *Гришин А. М., Кузин А. Я., Исаков Г. Н.* Определение термокинетических постоянных некоторых веществ. — В кн.: Математическое моделирование аэротермохимических явлений. М.: ВЦ АН СССР, 1974, с. 73—87.
48. *Андреев К. К.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966. 346 с.
49. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М.: Наука, 1967. 491 с.
50. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. 2-е изд. М.: Мир, 1968. 592 с.
51. *Зельдович Я. Б., Лейпунский О. И., Либрович В. Б.* Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975. 131 с.
52. *Гельфанд И. М.* Задачи теории квазилинейных уравнений. — УМН, 1959, т. 14, вып. 2, с. 137—154.

Глава 4

ЛАМИНАРНОЕ ПЛАМЯ

§ 1. Уравнения теории распространения пламени

Основные представления и упрощения теории

От локального очага интенсивной химической реакции химическое превращение может распространяться на весь объем, занятый горючим веществом: возникают волны химического превращения, перерабатывающие горючее вещество и приводящие к выделению тепла. Эти волны обладают свойством самоподдержания: скорость распространения и структура их не изменяются со временем.

Существуют два вида волн химического превращения: пламя и детонация. О структуре пламени, молекулярных процессах переноса, определяющих возможность и скорость его распространения, уже рассказывалось в § 4 первой главы; здесь будет дано более полное и последовательное изложение математической теории теплового распространения пламени. Детонационная волна возникает при распространении ударных волн сжатия в горючей смеси газов, способных к экзотермической химической реакции, и представляет собой ударную волну, которую сопровождает волна реакци. В отличие от пламени, в котором прогрев горючей смеси, приводящий к ускорению химической реакции, осуществляется молекулярной теплопроводностью, при детонации резкое возрастание скорости реакции обусловлено иной причиной: быстрым сжатием вещества в ударной волне.

Пламя и детонационная волна резко разнятся по скоростям распространения: пламена распространяются с существенно дозвуковой скоростью — причина этого заключается в переносе тепла и вещества внутри пламени за счет хаотического движения молекул и в высоком активационном барьере химического взаимодействия реагирующих молекул и атомов. Для одной из быстро горящих смесей водорода и кислорода скорость пламени составляет $\sim$10 м/сек (скорость звука при комнатной температуре $\sim$400 м/сек), так что число Маха, построенное для нормальной скорости распространения пламени, мало ($Ma_0 \sim 10^{-2}$), давление практически постоянно по всему пространству горючей смеси, и эффекты динамической сжимаемости газа (зависимость плотности газа от давления) при распространении пламени не играют существенной роли. Заметим, что с очень малыми скоростями пламена также распространяться не могут; причина этого состоит в возрастании относительной роли тепловых потерь из пламени при уменьшении его скорости распространения (см. § 4 гл. 1). Наиболее медленно горящие горючие газовые смеси характеризуются скоростями распространения порядка сантиметров в секунду (такова, например, смесь, состоящая из 6% метана и воздуха, нормальная скорость пламени в которой 5 см/сек).

Постоянство давления дает возможность рассматривать плотность газа как функцию одной только температуры, т. е. уравнение состояния совершенного газа, которым обычно пользуются в теории горения, использовать в виде

$$\frac{\rho T}{\mu} = \text{const} = \frac{\rho_0 T_0}{\mu_0} \tag{1.1}$$

(ρ — плотность, T — температура, μ — средний молекулярный вес газа, нижний индекс 0 относится к исходному состоянию горючей смеси).

Подчеркнем, что условие постоянства давления следует рассматривать как приближение, асимптотически верное при числах Маха медленного горения, стремящихся к нулю.

Вообще, правильнее строить характерное число Маха медленного горения не по нормальной скорости распространения пламени (скорости перемещения фронта пламени по исходному горючему веществу), а по скорости распространения относительно продуктов сгорания, которая из-за сильного расширения газа при горении значительно — в 5—10 раз — превышает нормальную скорость пламени. Относя ее к скорости звука в продуктах сгорания, получим число Маха, которое связано с числом Маха Ma_0, построенным по нормальной скорости и скорости звука в холодном газе, соотношением

$$\text{Ma} = \sqrt{\alpha}\, \text{Ma}_0, \tag{1.2}$$

где $\alpha = \rho_0/\rho_b \approx T_b/T_0$ — тепловое расширение газа при горении (отношение температуры горения T_b и начальной температуры T_0).

Асимптотический характер условия постоянства давления связан именно с малостью числа Маха Ма, которое может быть достигнуто при малом Ma_0 и ограниченном α (при горении всегда $\alpha > 1$, в обычных углеводородных пламенах $\alpha = 5 \div 7$).

Изменение скорости газа в пламени, приводящее к увеличению его нормальной компоненты относительно фронта пламени в α раз, сопровождается небольшим перепадом давления на фронте пламени. Внутри фронта пламени формируется определенное распределение давления, которое зависит как от вязкости газа, так и от характера химических процессов в пламени (см. § 1 главы 6, в которой обсуждается гидродинамическая структура пламени). Перепад давления и характерный масштаб изменения давления внутри фронта пламени пропорционален квадрату числа Маха медленного горения и поэтому мал. Отметим, однако, что для быстрогорящих пламен (типа $H_2 + O_2$, $H_2 + F_2$) с большой степенью расширения газа учет динамических эффектов может представить некоторый интерес. В определенных условиях происходит усиление газодинамических эффектов. Так, например, при зажигании газа у закрытого конца трубы продукты горения покоятся, а несгоревший газ движется со скоростью $(\alpha - 1)\, u_n$. В нестационарном режиме в несгоревшем газе появляется волна сжатия, распространяющаяся по несгоревшему газу при числе Маха $\text{Ma} = (\alpha - 1)\, \text{Ma}_0$.

Основные уравнения теории распространения пламени — это уравнения сохранения энергии, импульса, отдельных химических компонент и полного количества вещества, записанные с учетом того, что в объеме смеси в связи с протеканием химических реакций имеются источники и стоки тепла и вещества.

Общее выражение для энергии движущегося газа включает в себя величины, характеризующие тепловую и химическую энергию системы, и величины, которые определяют составляющую энергии, связанную с механическим перемещением и деформированием вещества; соответственно полное уравнение энергии, как известно [1, 2], может быть разделено на два уравнения, каждое из которых содержит лишь величины определенного вида: это уравнение распространения тепла и уравнение баланса механической энергии. В общем случае эти уравнения тесно взаимосвязаны: в уравнение теплопроводности входит скорость течения газа, которую следует определять из второго уравнения, а в уравнение баланса механической энергии включены термодинамические величины, определить которые невозможно, не решив уравнение теплопроводности. Уравнение сохранения полного количества вещества имеет вид

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\operatorname{div}\rho\mathbf{U}=0; \tag{1.3}$$

оно, как видно, имеет дивергентную форму.

Основные уравнения теории горения также целесообразно представить в дивергентной форме, имеющей ясный физический смысл: изменение определенной величины (температуры — тепловой энергии, концентрации одного из химических компонент, плотности) происходит вследствие изменения соответствующих потоков (энергии, данного химического компонента, полной массы) и вследствие химической реакции.

Выпишем в эйлеровых координатах уравнения распространения тепла

$$\rho\frac{\partial H}{\partial t}+\rho(\mathbf{U}\nabla)H=-\operatorname{div}j_{\text{т}}+\sum_{k=1}Q_kW_k(a_i,\ T) \tag{1.4}$$

и переноса отдельных химических компонентов

$$\rho\frac{\partial a_i}{\partial t}+\rho(\mathbf{U}\nabla)a_i=-\operatorname{div}j_i-\sum_{k=1}\nu_{ki}W_k(a_i,\ T) \tag{1.5}$$

(таких уравнений столько, сколько химических компонентов присутствует в пламени; одно из них можно заменить условием, что сумма парциальных давлений всех компонентов равна полному давлению в системе). Здесь $H=\int cdT$ — тепловая часть полной энтальпии (c — теплоемкость при постоянном давлении), a_i — относительная весовая концентрация i-го химического компонента, $j_{\text{т}}$ и j_i — векторы потоков тепла и i-го химического компонента, обусловленные процессами молекулярного переноса. Через ν_{ki}, Q_k, W_k обозначены стехиометрические коэффициенты, тепловые эффекты, скорости химических реакций; в (1.4) суммирование производится по всем реакциям, в которых выделяется или поглощается тепло, в (1. 5) по всем реакциям, в которых принимает участие данный химический компонент. Суммирование производится со знаком плюс, если происходит выделение тепла или компонента, и с минусом, если имеет место поглощение.

Уравнения (1. 4) и (1. 5) следует дополнить выражениями для потоков тепла и вещества отдельных компонентов.

В многокомпонентной неизотермической смеси исходных веществ, продуктов горения, промежуточных активных центров, в которых происходят разнообразные элементарные акты химического превращения, имеют место различные эффекты молекулярного переноса. Наряду с «прямыми» эффек-

тами, когда, скажем, градиент температуры вызывает молекулярный перенос тепла, градиент концентрации — перенос вещества (законы Фурье и Фика), градиент скорости — вязкий перенос импульса, имеют место также «перекрестные» эффекты: термодиффузия — градиент температуры приводит к переносу вещества, диффузионная теплопроводность, бародиффузия и другие. Можно составить матрицу, каждый столбец которой образован молекулярными коэффициентами, характеризующими различные виды переноса (тепла, вещества и т. д.), вызываемого градиентом какой-либо одной величины (например, в первом столбце — градиентом температуры, во втором — градиентом концентрации одного из веществ и т. д.). Тогда полный поток основных величин тепла, импульса, определенного химического компонента может быть представлен с помощью коэффициентов матрицы как суперпозиция составляющих различной физической природы, что можно трактовать как разложение полного потока в ряд по градиентам различных величин.

На основе феноменологической теории термодинамики необратимых процессов [3, 4] можно установить некоторые общие свойства матрицы коэффициентов молекулярного переноса. В частности, из принципа симметрии Онзагера, применимого к термодинамическим силам и потокам, следует связь между различными коэффициентами. Таким образом, для описания процессов переноса фактически требуется знать значительно меньше молекулярных констант, чем это может показаться с первого взгляда. Расчет коэффициентов молекулярного переноса базируется на кинетической теории, которая дает возможность вычислить коэффициенты теплопроводности, вязкости, диффузии, термодиффузии на основе потенциала взаимодействия отдельных молекул друг с другом, сечений столкновений и других характеристик молекул. Однако такой расчет удается выполнить только для потенциалов взаимодействия простейших типов; коэффициенты молекулярного переноса в газах, твердых телах и жидкостях приходится определять экспериментально. Для совокупности молекул, близких по молекулярному весу, перекрестные эффекты, как правило, малы.

Подробное обсуждение различных подходов для описания молекулярных процессов переноса содержится в книге Д. А. Франк-Каменецкого [5]. Литература по кинетической теории газа и по расчетам на ее основе кинетических коэффициентов переноса очень обширна, особо следует упомянуть подробную монографию Гиршфельдера, Кертисса, Берда [6]. В этих монографиях можно найти и дальнейшую библиографию.

В теории горения для описания диффузионных процессов обычно применяется приближение так называемой независимой диффузии [5], в соответствии с которым диффузионный поток химического компонента в пламени записывается в виде

$$\mathbf{j}_i = -\rho D_i \operatorname{grad} a_i. \tag{1.6}$$

Коэффициент диффузии D_i описывает перенос i-го вещества по отношению ко всей остальной газовой смеси, рассматриваемой как единый газ со средними теплофизическими свойствами. Приближение независимой диффузии оправданно в тех случаях, когда в горючей смеси имеется избыток инертного газа (что, например, имеет место в широко используемых углеводородо-воздушных горючих смесях), или же в случае, когда химический компонент, для описания переноса которого используется закон (1. 6), находится в смеси в недостатке по сравнению со стехиометрической горючей смесью. В теории распространения пламени диффузия недостающего компонента играет опре-

деляющую роль, потому что ею ограничивается скорость химической реакции и как следствие скорость распространения пламени.

Однако следует иметь в виду, что в горючих газовых смесях, близких к стехиометрическим, и при небольшой доле инертного компонента начинает играть роль взаимное влияние диффузии отдельных химических компонент смеси, и приближение независимой диффузии становится не вполне точным. В этих случаях требуется выполнять полный расчет процессов переноса, основанный на кинетической теории газов. Примеры подобных расчетов появились в последнее время [7, 8]. Помимо конкретной цели вычисления нормальной скорости в определенной горючей газовой смеси с определенной кинетикой химического превращения, эти расчеты позволяют оценить точность использования приближения независимой диффузии. Следует подчеркнуть, однако, что не всегда удается повысить точность расчетов процессов молекулярного переноса применением методов кинетической теории газов: необходимые для расчета параметры законов взаимодействия молекул и атомов для многих веществ либо вообще неизвестны, либо известны с небольшой точностью. В особенности это относится к взаимодействию активных частиц — ионов и радикалов, которые возникают как промежуточные, коротко живущие частицы в процессе химического превращения, для которых также трудны и прямые измерения коэффициентов переноса. Следует учесть также, что неопределенность в кинетических константах реакции, как правило, существенно больше неопределенности в описании процессов переноса, уточнение которого поэтому часто не имеет смысла.

Смесь за фронтом пламени находится в термодинамическом равновесии. Ее состав и температура не зависят от процессов молекулярного переноса, происходящих в пламени, а полностью определяются суммарными концентрациями различных атомов в исходной горючей смеси и начальным запасом энергии, если, конечно, не учитывать потерь энергии, которые могут иметь место из-за теплового излучения нагретой смеси и кондуктивной теплопередачи в окружающую среду.

Распространение ламинарного пламени с постоянной скоростью. Структура фронта пламени, некоторые общие свойства

Уравнения (1. 3)—(1. 5) инвариантны относительно сдвига во времени и пространстве. Если начальные и граничные условия задачи таковы, что к ним также применимы группы сдвига по времени и пространству, то и решение задачи должно обладать аналогичным свойством инвариантности. Такая ситуация возникает, например, при рассмотрении плоского фронта пламени, распространяющегося в бесконечном пространстве горючей смеси в течение длительного времени. Строго говоря, именно в этом случае применимо понятие нормальной скорости распространения пламени. Рассмотрению плоской распространяющейся с постоянной скоростью волны ламинарного горения и посвящена эта глава.

Итак, рассматривается плоский фронт ламинарного пламени, распространяющегося в бесконечной (очень длинной) трубе, заполненной горючей газовой смесью. Такая постановка задачи имеет принципиальное значение в теории распространения пламени, поскольку она соответствует ситуации в малой окрестности элемента поверхности пламени. В этом случае наряду с инвариантностью основных уравнений по отношению к сдвигу отсчета пространственной координаты x, отсчитываемой по нормали к фронту, и времени таким же свойством обладают и граничные условия задачи — в бесконечно длинной трубе следует при $x=-\infty$ задать исходные условия — температуру и состав горючей смеси, а при $x=+\infty$ — термодинамическое

равновесие продуктов горения — эти условия не включают в себя времени и не зависят от координаты. Поэтому естественно ожидать, что существует не зависящее от начальных условий поджигания горючей смеси решение задачи вида $f\,(x+u_n t+\text{const})$, описывающее волну горения, распространяющуюся с постоянной скоростью u_n относительно неподвижной исходной смеси. Независимость от начальных условий означает, что решение при выходе на режим распространяющейся волны полностью «забывает» начальные условия — обладает своеобразной автономией. Ламинарное пламя, как будет показано ниже, обладает этим важным свойством. С течением времени форма пламени не изменяется, профили всех величин во фронте пламени остаются подобными самим себе.

В подходящим образом выбранных переменных распространение пламени определяет автомодельное (самоподобное) движение, которое описывается автомодельным решением второго рода. В формальном сходстве со степенной автомодельностью легко убедиться, если ввести новые обозначения

$$x=\ln\tilde{x},\qquad t=\ln\tilde{t},\qquad \text{const}=\ln(\text{const}'),\tag{1.7}$$

аргумент решения $f\,(x+u_n t+\text{const})$ принимает вид автомодельной переменной $\text{const}'\,\tilde{x}\tilde{t}^{u_n}$, в которой показателем автомодельности является нормальная скорость распространения пламени u_n. В теории распространения ламинарного пламени скорость является собственным значением краевой задачи и не зависит от условий возникновения пламени — точно так же, как показатель степени в автомодельной переменной для решения второго рода [9—12].

Итак, поставим своей целью отыскать решение системы уравнений (1. 4), (1. 5) вида $f\,(x+u_n t+\text{const})$. Введем новую пространственную переменную *

$$x'=x+u_n t+\text{const}\tag{1.8}$$

(в дальнейшем штрих будем опускать). В этой системе координат решение должно быть независящим от времени. Выполняя преобразование в (1. 4), (1. 5), получаем

$$\rho u\frac{dH}{dx}=-\frac{d}{dx}j_{\text{т}}+\sum_{k=1}Q_k W_k(a_i,\ T),\tag{1.9}$$

$$\rho u\frac{da_i}{dx}=-\frac{d}{dx}j_i-\sum_{k=1}\nu_{ki}W_k(a_i,\ T).\tag{1.10}$$

Потоки тепла $j_{\text{т}}$ и химических компонент j_i связаны с производными температуры и концентрацией — их мы пока не будем конкретизировать.

Уравнение неразрывности (1. 3) в системе координат, связанной с пламенем, принимает вид

$$\frac{d\rho u}{dx}=0\qquad\text{или}\qquad \rho u=\text{const}=\rho_0 u_n=m,\tag{1.11}$$

т. е. массовая скорость движения газа m остается постоянной внутри пламени.

Граничными условиями для системы (1. 9)—(1. 10) являются

$$x=-\infty,\qquad H=H_0,\qquad a_i=a_{i0},\tag{1.12}$$

$$x=+\infty,\qquad \frac{dH}{dx}=0,\qquad \frac{da_i}{dx}=0.\tag{1.13}$$

* Выполним преобразование Галилея, с помощью которого совершается переход в новую систему координат. В ней исходная смесь натекает на фронт пламени с неизвестной заранее скоростью; как выяснится ниже, только при одном, единственном значении этой скорости существует стационарное решение.

В продуктах сгорания ($x=+\infty$) граничные условия (1. 13) означают установление термодинамического равновесия. Это состояние системы характеризуется динамическим равновесием прямых и обратных химических реакций

$$\sum_{k=1} \nu_{ki} W_k (a_{ib}, T_b) = 0 \qquad (a_{ib} = a_i(+\infty)). \tag{1.14}$$

Температура продуктов горения определяется из условий сохранения полной энергии, которое устанавливается из уравнений (1. 9), (1. 10) и граничных условий на холодном конце (при $x=-\infty$). Нужно скомбинировать эти уравнения — составить их линейную комбинацию — так, чтобы получилось уравнение сохранения полной энергии. При этом скорости химических реакций в правой части уравнения должны сократиться — оно имеет дивергентный вид и не содержит источников и стоков химической природы. Полученное при интегрировании этого уравнения по x от $-\infty$ до $+\infty$ алгебраическое соотношение (равенство полной энтальпии исходной горючей смеси и полной энтальпии продуктов сгорания) вместе с уравнениями динамического равновесия (1. 14) полностью определяют термодинамическое состояние продуктов горения — вычисляемые из них температура и состав горючей смеси (концентрации a_{ib}) могут быть использованы в качестве граничных условий на горячем конце (при $x=+\infty$) вместо условий (1. 13).

В самом простом случае одной необратимой химической реакции типа A → B задача (1. 9)—(1. 13) сводится к следующим двум уравнениям

$$\rho u \frac{dH}{dx} = -\frac{d}{dx} j_т + QW(a, T), \tag{1.15}$$

$$\rho u \frac{da}{dx} = -\frac{d}{dx} j - W(a, T) \tag{1.16}$$

с граничными условиями

$$x=-\infty, \qquad H=H_0, \qquad a=a_0, \tag{1.17}$$

$$x=+\infty, \qquad \frac{dH}{dx}=0, \qquad \frac{da}{dx}=0. \tag{1.18}$$

Умножая второе уравнение на тепловой эффект реакции Q, складывая с первым и интегрируя полученное уравнение от $-\infty$ до $+\infty$, получаем

$$H_b = H_0 + Qa_0 \quad (H_b = H(+\infty)). \tag{1.19}$$

При выводе (1. 19) полагалось, что в продуктах горения $a=0$ — в случае простой необратимой реакции термодинамическое равновесие в продуктах сгорания достигается при полном выгорании горючего. Обратим внимание на то, что соотношение (1. 19) представляет собой термодинамическое равенство, которое в отсутствие потерь энергии можно было бы написать, не обращаясь к уравнениям, и которое не зависит, следовательно, от того, какие необратимые процессы, в частности процессы молекулярного переноса, происходят внутри фронта пламени.

В пламени со сложным химическим превращением, включающем прямые и обратные реакции, в равенство (1. 19) входят концентрации веществ, которые устанавливаются в продуктах горения по достижении термодинамического равновесия

$$H_b + \sum_i h_i a_{ib} = H_0 + Qa_0 \tag{1.20}$$

(h_i — константы, которые выражаются через теплоты реакций) и поэтому, чтобы рассчитать H_b (T_b) и концентрации a_{ib}, необходимо разрешить относительно этих величин уравнения (1. 14) и (1. 20).

При умеренных температурах горения (до 2000 С) динамическое равновесие бывает резко сдвинуто в сторону продуктов химического превращения — реакция доходит практически до полного исчерпания недостающего компонента, а в случае стехиометрической смеси — всех реагирующих веществ; промежуточные продукты превращения также содержатся в продуктах горения в очень малых концентрациях. Итак, можно считать, что происходит полное выгорание. Этим обстоятельством широко пользуются в аналитической теории распространения ламинарного пламени. В этой области температур, как правило, все отдельные промежуточные реакции и реакции активных центров идут преимущественно с выделением тепла, так что сумма по всем W_k в уравнении (1. 9) положительна. Кроме того, что уже менее обоснованно, для описания неизвестного в деталях сложного химического превращения пользуются брутто-записью скорости реакции с эффективным порядком реакции и с эффективной энергией активации аррениусовского типа. При этом функцию скорости реакции W (a, T) считают положительной на всем интервале изменения температуры и концентрации (таким образом, исключаются такие обратные реакции, которые приводят к изменению знака суммарной функции скорости химического превращения) и обращающуюся в нуль, когда концентрация горючего компонента a равна нулю. Если скорость реакции зависит от нескольких реагирующих компонентов, то она обращается в нуль, если концентрация хотя бы одного из этих компонентов становится равной нулю.

Важнейшей задачей теории горения является вычисление нормальной скорости распространения пламени, которая должна быть определена в результате решения сформулированной выше задачи. Нормальная скорость характеризует количество вещества, проходящее за единицу времени через единицу площади пламени. Она зависит от способности химических реакций в пламени перерабатывать горючую смесь в продукты сгорания, т. е. существенно связана с химической кинетикой процесса. Поскольку химическая кинетика оперирует с абсолютным количеством вещества — с числом молекул и атомов, массой прореагировавшей смеси, вместо линейной скорости распространения пламени удобнее рассматривать массовую скорость горения — произведение нормальной скорости на плотность холодного газа. Это видно и из самой системы уравнений (1. 9), (1. 10), в которую входит именно массовая скорость горения. Массовая скорость, как следует из (1. 11), остается постоянной по всему пространству: с уменьшением плотности газа при его нагревании во фронте пламени растет линейная скорость газа.

В систему уравнений (1. 9), (1. 10) массовая скорость пламени входит как параметр, который подлежит определению из решения задачи. Общий порядок системы равен $2n$ (n — число уравнений в системе, зависящее от числа химических веществ, принимающих участие в горении; каждое уравнение второго порядка); столько же имеется граничных условий (по одному условию для каждого компонента и температуры на горячем и холодном концах). На первый взгляд кажется, что такая система уравнений имеет решение для любого значения массовой скорости. В действительности граничные условия переопределяют систему. Это связано именно с тем, что уравнения и граничные условия теории распространения пламени являются инвариантными по отношению к пространственному сдвигу — описание явления не зависит от выбора начала координаты x. Инвариантность к сдвигу

приводит к тому, что одна константа интегрирования, характеризующая возможность смещения координаты x, должна всегда оставаться неопределенной и, следовательно, для решения системы оказываются достаточными $2n-1$ граничных условий. Лишнее граничное условие приводит к дополнительному соотношению, накладываемому на параметр системы — массовую скорость распространения пламени. Решение оказывается возможным лишь при определенном его значении. Таким образом, скорость пламени в теории горения является своеобразным собственным значением задачи.

Надо иметь в виду, что для возможности осуществления режима распространения пламени с постоянной скоростью необходимо накладывать дополнительные ограничения на вид зависимости скорости реакции от температуры и концентрации реагирующих веществ. Об этом подробнее будет рассказано в следующем параграфе, где будет дано доказательство существования и единственности решения задачи для определенных видов функции скорости реакции. Рассмотренные случаи не исчерпывают всех возможных ситуаций при распространении пламени, хотя и относятся к наиболее типичным из них. При сложном химическом превращении для вычисления скорости пламени используются численные методы решения задачи, при этом можно также делать определенные выводы относительно числа решений и их устойчивости.

Однако помимо расчета скорости, интерес представляет также диффузионно-тепловая структура фронта пламени, в том числе величины концентраций активных частиц, выходы тех или иных веществ (например, токсичных NO и CO), количества возбужденных молекул в том или ином состоянии, что важно для разработки химических лазеров.

Структуре ламинарного фронта пламени присущи некоторые общие свойства. Прежде всего, распределение температуры должно быть непрерывным — если каким-то образом создать разрыв температуры, то через сколь угодно малый промежуток времени распределение температуры станет гладким из-за действия механизма теплопроводности. Следует обратить внимание также на монотонность изменения температуры. При положительной функции тепловыделения температура в пламени изменяется монотонно от начального значения до температуры продуктов горения, экстремумы исключаются (см. рис. 4. 1). Чтобы показать это, рассмотрим уравнение теплопроводности (1. 9). При

$$j_{т}=-\frac{\lambda}{c}\frac{dH}{dx}=-\lambda\frac{dT}{dx} \tag{1.21}$$

оно принимает вид

$$\rho uc\frac{dT}{dx}=\frac{d}{dx}\lambda\frac{dT}{dx}+QW(a_i,\ T), \tag{1.22}$$

где $W(a_i,\ T)\geqslant 0,\ W\ (0,\ T)=0$.

Предположим обратное: пусть распределение температуры в пламени имеет экстремум и на отрезке $[x_1, x_2]$ пространственной координаты производная dT/dx отрицательна (пунктир на рис. 4. 1). Проинтегрируем уравнение (1. 22) по x от x_1 до x_2 и учтем, что производная температуры в точках x_1 и x_2 равна нулю. В результате получим уравнение

$$\rho uc[T(x_2)-T(x_1)]=Q\int\limits_{x_1}^{x_2}Wdx, \tag{1.23}$$

левая часть которого отрицательна, а правая положительна. Таким образом, предположение о существовании экстремума неверно, и распределение температуры является монотонным.

Благодаря монотонному изменению в конечном интервале от T_0 до T_b температуру удобно выбирать в качестве независимой переменной при понижении порядка основной системы уравнений. Возможность понизить порядок является общим свойством системы как следствие ее инвариантности к сдвигу пространственной переменной, отсутствия в системе в явном виде независимой переменной. Отметим, что, хотя порядок системы становится после этого преобразования равным $2n-1$, число граничных условий остается тем же, равным $2n$, т. е. сохраняется переопределенность, необходимая для определения скорости распространения пламени.

Распределение температуры в пламени гладкое, без изломов. Действительно, если проинтегрировать уравнение (1. 22) по x от $x-\varepsilon$ до $x+\varepsilon$ и затем устремить ε к нулю, получим соотношение

$$\rho uc\,[T(x+0)-T(x-0)]=\left(\lambda\frac{dT}{dx}\right)_{x+0}-\left(\lambda\frac{dT}{dx}\right)_{x-0}+Q\int\limits_{x-0}^{x+0}W\,dx. \qquad (1.24)$$

Ввиду того что температура изменяется непрерывно, а интеграл от ограниченной функции по бесконечно малому интервалу равен нулю, то из (1. 24) следует непрерывность теплового потока. Так как коэффициент теплопроводности — непрерывная функция температуры, то непрерывна и производная dT/dx — распределение температуры является гладким.

Излом температурного профиля возникает только в тех точках, в которых функция тепловыделения представима в виде δ-функции от пространственной координаты. Действительно, пусть соотношение (1. 24) записано для точки x, в которой имеется скачок производной dT/dx — см. рис. 4. 2. Поскольку левая часть соотношения (1. 24) равна нулю, то интеграл от скорости реакции по бесконечно малому пространственному интервалу должен быть не равен нулю, что возможно только, если скорость химической реакции является δ-функцией координаты x. Представление $W(a_i, T)$ в виде δ-функции от x применяется в теории распространения пламени при рассмотрении аппроксимационных соотношений в предельном случае бесконечно больших энергий активации химических реакций. Величина скачка значений производных, как видно из (1. 24), равна нормирующему множителю при δ-функции, который характеризует количество тепла, выделяющееся в данной реакции.

Как было показано в первой главе (формулы (4. 8)—(4. 22)), для случая одного реагирующего компонента при числе Льюиса, равном единице, существует линейная связь между распределениями температуры и концентрации — подобие полей температуры и концентрации. Это свойство может быть обобщено на случай сложного химического превращения и многих химических компонентов (с одинаковыми коэффициентами диффузии). Действительно, уравнение для полной энергии, которое может быть получено из уравнений системы (1. 9)—(1. 10) способом, описанным выше (после формулы (1. 14)), имеет вид

$$\rho u\frac{d}{dx}\left(H+\sum_i h_i a_i\right)=\frac{d}{dx}\frac{\lambda}{c}\frac{d}{dx}\left(H+\sum_i h_i a_i\right)\qquad\left(\mathrm{Le}_i=\frac{\rho c D_i}{\lambda}=1\right)\ (1.25)$$

($\sum_i h_i a_i$ — «химическая» часть полной энергии).

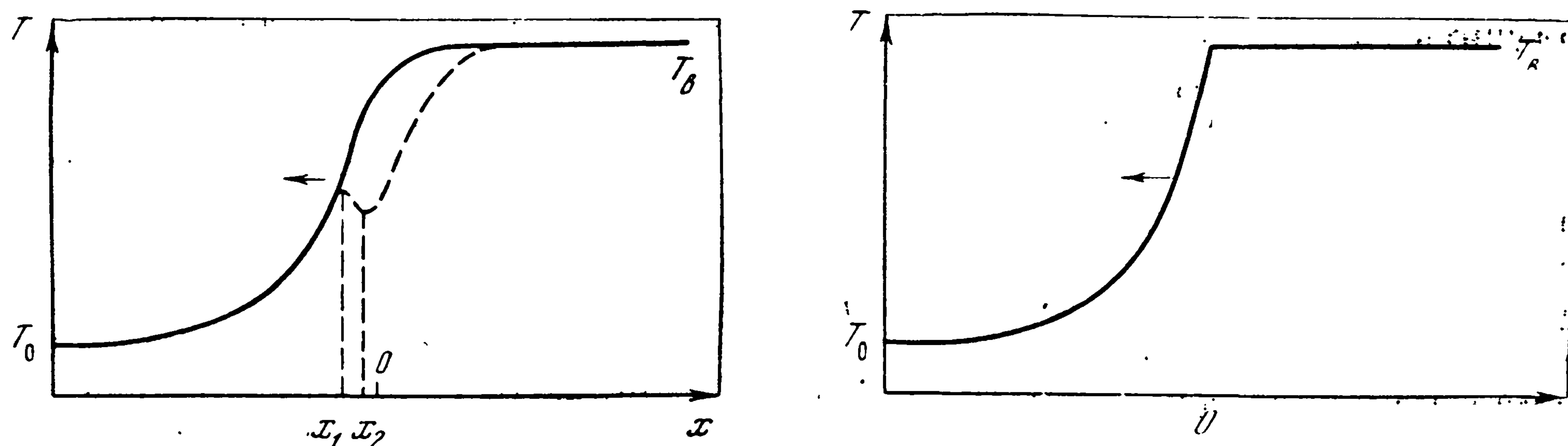


Рис. 4.1

Распределение температуры в стационарном фронте пламени при положительной функции тепловыделения
Стрелка указывает направление распространения. Пунктиром показан немонотонный профиль температуры, который не может существовать

Рис. 4.2

Распределение температуры во фронте пламени, отвечающее представлению скорости химической реакции в виде δ-функции

Решение этого уравнения имеет вид

$$H+\sum_i h_i a_i = H_0 + \sum_i h_i a_{i0} + C \exp\int \frac{c\rho u}{\lambda}\,dx \tag{1.26}$$

(здесь одна константа интегрирования определена из условия на холодном конце).

Для того чтобы решение осталось ограниченным при $x\to+\infty$, вторая константа C должна быть равна нулю. Таким образом, обобщенное подобие имеет вид

$$H+\sum_i h_i a_i = H_0 + \sum_i h_i a_{i0} = H_b + \sum_i h_i a_{ib}. \tag{1.27}$$

Условие постоянства полной энтальпии при числах Льюиса, равных единице, выполняется и в более общем случае нестационарного многомерного фронта химической реакции, в частности при турбулентном горении. Уравнение для полной энтальпии имеет в этом случае вид

$$\rho \frac{\partial}{\partial t}\left(H+\sum_i h_i a_i\right) + \rho(\vec{U}\nabla)\left(H+\sum_i h_i a_i\right) = \nabla \frac{\lambda}{c} \nabla \left(H+\sum_i h_i a_i\right), \tag{1.28}$$

которое допускает решение

$$H+\sum_i h_i a_i = \mathrm{const} \neq f(x,\ y,\ z,\ t), \tag{1.29}$$

удовлетворяющее граничным условиям в исходной смеси и в продуктах сгорания. При этом начальное условие при $t=0$ не обязательно удовлетворяется. Например, при тепловом очаговом воспламенении условие постоянства энтальпии по пространству в начальный момент времени нарушается (концентрация реагирующего вещества одинакова по всему пространству, а температура в очаге воспламенения больше, чем вне очага). Из физических соображений ясно, однако, что по истечении достаточно большого времени пламя должно «забыть» вид начальных условий поджигания, влияние начальных условий должно затухнуть. Оценку для закона затухания можно

получить, исходя из того, что уравнение полной энтальпии дает решение, затухающее как exp $(-x^2/4\varkappa t)$. Вдоль траектории $x=u_n t$, по которой движется пламя, затухание следует экспоненциальному закону $\sim$ exp $(-u_n^2 t/4\varkappa)$.

Если несколько химических компонентов участвует в одной реакции или же если несколько реакций протекают так, что концентрации промежуточных веществ квазистационарны, превращение может быть описано одним брутто-кинетическим законом, то в дополнение к соотношению (1. 29), связывающему тепловую энергию и химическую энергию всех компонентов, можно получить дополнительные соотношения между концентрацией отдельного химического компонента и энтальпией H. Подстановка этих соотношений в функцию скорости реакции позволяет получить уравнение для тепловой энергии, которое можно исследовать независимо —

$$\rho u \frac{dH}{dx} = \frac{d}{dx}\frac{\lambda}{c}\frac{dH}{dx} + QW(H) \qquad (W(H) \geqslant 0, \quad W(H_b) = 0) \qquad (1.30)$$

с граничными условиями

$$x = -\infty, \quad H = H_0, \qquad x = +\infty, \quad H = H_b. \qquad (1.31)$$

В следующем разделе будет выполнено подробное исследование этого уравнения. Введением безразмерных переменных

$$z = \frac{H - H_0}{H_b - H_0}, \qquad y = \frac{\lambda}{c}\left[Q(H_b - H_0)\left(W\frac{\lambda}{c}\right)_*\right]^{-1/2}\frac{dH}{dx}, \qquad (1.32)$$

где звездочкой отмечены характерные значения скорости тепловыделения, теплопроводности и теплоемкости, уравнение может быть упрощено и его порядок понижен. В качестве характерных величин можно выбрать, например, скорость реакции при температуре сгорания и концентрациях реагирующих веществ, равных начальным, теплопроводность и теплоемкость при температуре горения; окончательные результаты исследования, естественно, не зависят от того, как проводилось обезразмеривание. После преобразований получаем

$$y\frac{dy}{dz} - my + \varphi(z) = 0, \qquad (1.33)$$

где

$$m = \rho_0 u_n \Big/ \sqrt{\frac{Q}{H_b - H_0}\left(W\frac{\lambda}{c}\right)_*} \qquad (1.34)$$

есть безразмерная массовая скорость распространения пламени, а

$$\varphi = \frac{\lambda}{c} W \Big/ \left(\frac{\lambda}{c} W\right)_* \qquad (1.35)$$

— безразмерная скорость химической реакции.

Уравнение (1. 33) необходимо рассматривать в полуполосе $0 \leqslant z \leqslant 1$, $y \geqslant 0$ (это следует из монотонной зависимости энтальпии (или температуры) от пространственной координаты), и оно должно удовлетворять двум граничным условиям

$$z=0, \quad y=0, \qquad z=1, \quad y=0. \qquad (1.36)$$

Таким образом, граничные условия (1. 36) переопределяют решение уравнения первого порядка (1. 33); это переопределение используется, как будет

видно далее, для отыскания собственного значения задачи — скорости пламени m.

В дальнейшем, помимо подробного исследования задачи при подобии распределений температуры и концентрации (Le=1), мы будем рассматривать случай, когда необходимо исследовать совместно два уравнения — теплопроводности и диффузии (Le≠1). Система основных уравнений в этом случае имеет вид

$$\rho u \frac{dH}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{\lambda}{c} \frac{dH}{dx} + QW(a, H), \tag{1.37}$$

$$\rho u \frac{da}{dx} = \frac{d}{dx} \rho D \frac{da}{dx} - W(a, H) \tag{1.38}$$

с граничными условиями

$$x = -\infty, \quad a = a_0, \quad H = H_0, \qquad x = +\infty, \quad a = 0, \quad H = H_b. \tag{1.39}$$

Из системы уравнений (1. 37)—(1. 38), складывая первое уравнение со вторым, умноженным на Q, можно получить с учетом граничных условий (1. 39) интеграл

$$\rho u (H + Qa) - \frac{\lambda}{c}\left(\frac{dH}{dx} + \mathrm{Le}\, Q \frac{da}{dx}\right) = \rho u H_b \qquad (H_b = H_0 + Qa_0). \tag{1.40}$$

После введения безразмерных переменных (1. 32), обозначений (1. 34), (1. 35) и новой переменной

$$\alpha = a/a_0 \tag{1.41}$$

уравнения (1. 37), (1. 40) могут быть переписаны в виде

$$y \frac{dy}{dz} - my + \varphi(\alpha, z) = 0, \tag{1.42}$$

$$y\, \mathrm{Le} \frac{d\alpha}{dz} - m(\alpha + z - 1) + y = 0. \tag{1.43}$$

Граничные условия (1. 39) переходят в

$$z=0, \quad \alpha=1, \quad y=0; \qquad z=1, \quad \alpha=0, \quad y=0. \tag{1.44}$$

В случае реакции первого порядка

$$W(a, H) = a\widetilde{W}(H) \quad \text{и} \quad \varphi(\alpha, z) = \alpha\tilde{\varphi}(z). \tag{1.45}$$

§ 2. О существовании и единственности стационарного решения системы уравнений теории распространения пламени

Случай числа Льюиса, равного единице: подобие распределений температуры и концентрации

При равенстве коэффициентов диффузии и теплопроводности задача сводится к решению уравнения (1. 33) с граничными условиями (1. 36). На плоскости (z, y) решение должно изображаться интегральной кривой, соединяющей точку (0, 0), отвечающую исходному состоянию горючей смеси, с точкой (1, 0), характеризующей конечное состояние вещества за фронтом пламени. Разрешим уравнение (1. 33) относительно производной:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{my - \varphi(z)}{y} \tag{2.1}$$

и построим на плоскости (z, y) изоклину нуля $y=\varphi(z)/m$ (рис. 4.3). Дадим схему доказательства существования решения.

Пусть

$$\varphi(z)=0 \quad \text{при } 0 \leqslant z < z_i, \qquad \varphi(z)>0 \quad \text{при } z_i \leqslant z \leqslant 1. \tag{2.2}$$

Интегральная кривая, выходящая из точки (1, 0), при заданном m возрастает при уменьшении z, пересекает изоклину нуля $\varphi(z)/m$, достигая в этой точке максимума, затем уменьшается до значения $y=y_i$ при $z=z_i$ и на отрезке $0 \leqslant z \leqslant z_i$ падает линейно — $y=y_i-m(z_i-z)$. Подбирая значение m, можно добиться выполнения второго граничного условия $y=0$, $z=0$. Соответствующее значение m_0 дает искомое значение скорости распространения. В частном случае $\varphi=\text{const}=\varphi_0$ на отрезке $0<z_i \leqslant z \leqslant 1$ уравнение (2. 1) легко интегрируется, а m_0 определяется из решения трансцендентного уравнения $|1-(z_i m_0^2/\varphi_0)|=\exp(-m_0^2/\varphi_0)$ и имеет вид $m_0=f(z_i)\sqrt{\varphi_0}$ (решение Даниэля [13])*.

В общем случае, когда $\varphi \neq \text{const}$, но удовлетворяет условиям (2. 2), аналитическое решение не существует. Однако можно показать, что при фиксированном z решение монотонно зависит от m: $\partial y(z, m)/\partial m<0$ и, в частности, $\partial y(0, m)/\partial m<0$. Так как при $m=0$ $y(0)=\left(2\int_0^1 \varphi(z)\,dz\right)^{1/2}>0$ и при увеличении m ордината y интегральной кривой уменьшается, то обязательно существует такое значение m и притом единственное, для которого $y(0, m_0)=0$ [14].

Однако сделанные предположения о виде функции тепловыделения $\varphi(z)$ нереалистичны.

Действительно, согласно (2. 2) $\varphi(1)>0$. Но при $z>1$ должно быть $\varphi\equiv 0$ или $\varphi(z)<0$ и тогда получается, что функция $\varphi(z)$ терпит разрыв в точке $z=1$, что не соответствует действительности, поскольку скорость химической реакции является непрерывной функцией от температуры

На самом деле, при $z \to 1$, т. е. при $T \to T_b$, концентрации реагирующих веществ стремятся к нулю или (в случае сильной диссоциации) обратная реакция уравновешивает прямую. При этом $\varphi(z)$ меняется пропорционально $(1-z)^n$, где n — порядок реакции, в случае необратимой реакции, или как $(1-z)$ в случае равновесия обратимой реакции.

Таким образом, реальной ситуации отвечает условие $\varphi(z)=0$ при $z=1$. Несложный анализ показывает, что это обстоятельство не вносит каких-либо качественных изменений в данную схему доказательства существования и единственности решения. В случае $\varphi(1)=0$ точка (1, 0) становится особой точкой, но такого типа — типа седла, что при любом m существует единственная кривая $y(z, m)$, проходящая между осью абсцисс и изоклиной нуля. К этой кривой применимы все без исключения высказанные выше соображения. Существование и единственность решения, включая выбор m из условия $y(z=0)=0$, не нарушаются.

Сложнее обстоит дело с другим ограничением на скорость химической реакции $\varphi\equiv 0$ при $0 \leqslant z<z_i$. Как уже отмечалось в § 4 первой главы, на начальном этапе развития теории это условие казалось естественным, так как считалось, что для каждой взрывчатой смеси существует своя «температура воспламенения» T_i. Величину T_i находили из опыта и полагали, что при

* Библиография ранних работ по теории распространения пламени приводится в главе 1.

$T < T_i$ реакция не идет и скорость реакции при увеличении температуры меняется скачком от нуля до большой величины, т. е. уподобляли воспламенение фазовому переходу.

На самом деле (см. первую главу) воспламенение есть результат химической реакции, скорость которой плавно, по Аррениусу, зависит от температуры. Скорость реакции при низких температурах хотя и мала, но все же отлична от нуля даже при начальной температуре смеси. Поэтому в действительности $\varphi(0) \neq 0$.

Покажем теперь, что при $\varphi(z) > 0$ во всем интервале z и, в частности, при $\varphi(0) > 0$ поставленная задача не имеет решения!*

Итак, покажем, что при $\varphi(0) > 0$ не существует интегральной кривой, которая выходит из точки (1, 0) и попадает в точку (0, 0). Проследим за интегральной кривой, выходящей из точки (1, 0) в сторону уменьшающихся значений z. Эта кривая поднимается, пересекает изоклину нуля $y = \varphi(z)/m$, достигая максимума, и далее в области, где φ мало́, падает (все как раньше), но затем это падение замедляется, когда интегральная кривая приближается к той части изоклины нуля, которая при малых z стелется вдоль оси абсцисс (см. рис. 4.3). Эта часть изоклины является непреодолимым препятствием для интегральной кривой. Она не может попасть в точку (0, 0), решения нет.

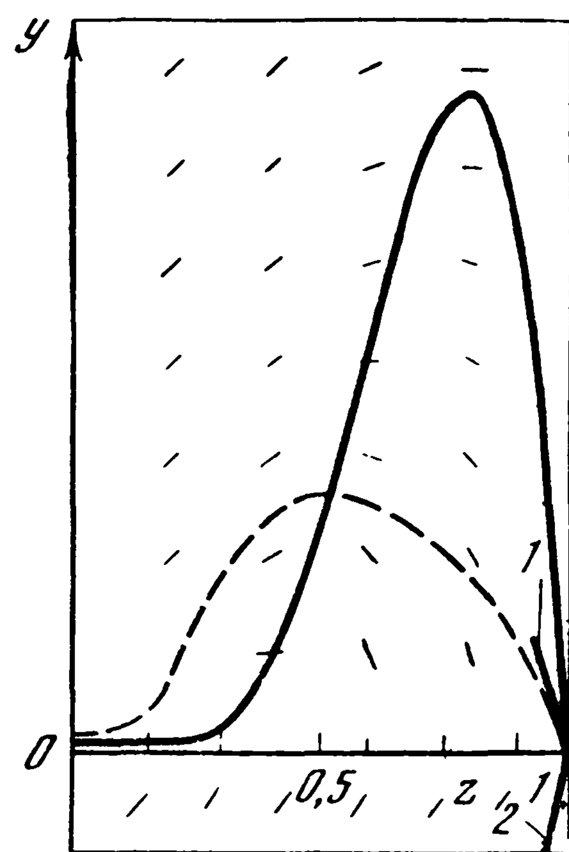


Рис. 4.3

Поле направлений интегральных кривых уравнения (2. 1) на плоскости (z, y) для функции $\varphi(z) > 0$ при $0 \leqslant z < 1$, $\varphi(1) = 0$

Сплошной линией показана изоклина $dy/dz = 0$, пунктиром — одна из интегральных кривых; прямые *1* и *2* — сепаратриссы особой точки (1, 0)

В чем причина такой ситуации? Не вводит ли нас в заблуждение математический анализ? Нет, на самом деле он вскрывает обстоятельство, которое действительно имеет место и на которое мы до сих пор не обращали внимания.

Если $\varphi(0) \neq 0$, то это означает, что химическая реакция идет в смеси начального состава и при начальной температуре T_0. Но тогда смесь прореагирует и сама, без волны горения, не ожидая прихода пламени, за конечное время порядка $1/\varphi(0)$. Значит, строго говоря, равномерного распространения горения не существует, т. е. не существует точное решение вида $T(x + u_n t)$, которое было бы верно при всех x и $t \to \infty$. По мере распространения пламени с течением времени (независимо от факта существования пламени) свойства горючей смеси далеко перед фронтом пламени постепенно меняются. Если не пренебрегать величиной $\varphi(0)$, то надо искать решение, отвечающее меняющимся температуре и концентрации перед фронтом пламени и переменной скорости пламени $u(t)$, т. е. решение вида $T(x + \int u(t)\,dt,\ t)$. (Такой подход будет развит ниже, в § 4.)

Приближенно на ограниченном интервале времени можно считать скорость пламени и температуру в горючей смеси на большом удалении от фронта пламени постоянными, но для этого следует пренебречь величиной $\varphi(0)$.

* Одновременно попросим читателя не спешить с выводами: если сейчас мы погрузимся в тьму сомнений, то лишь для того, чтобы вскоре со всей наглядностью показать, как все же (с небольшими, но разумными и обоснованными изменениями) можно пользоваться уравнением, в каком смысле его решение существует.

Из этих рассуждений следует естественный практический вывод: *приближенное* решение задачи о распространении пламени можно найти, *приближенно* положив $\varphi \equiv 0$ при $z < \beta$, где β есть конечная величина, заключенная между нулем и единицей (см. рис. 4.4).

Посмотрим теперь, какой порядок имеет скорость реакции при начальной температуре, которой мы собираемся пренебречь.

Пусть $T_0 = 300$ К, $T_b = 2300$, теплота активации химической реакции 30 ккал/моль. Тогда скорость реакции, подчиняющейся закону Аррениуса, при начальной температуре пропорциональна $\exp(-E/RT_0) \sim 10^{-22}$. Выбрав величину предэкспоненциального множителя 10^{+12} сек$^{-1}$, которая соответствует характерной частоте колебаний молекул, получим, что константа скорости мономолекулярной реакции порядка $10^{+12} \cdot 10^{-22} = 10^{-10}$ сек$^{-1}$, а время реакции — 10^{10} сек или приблизительно 300 лет. Ясно поэтому, что приближение $\varphi \equiv 0$ при $0 \leqslant z < \beta$ является очень хорошим. Действительно, численные расчеты, проведенные в работе [15], показали, что в весьма широком интервале $10^{-19} \leqslant \beta \leqslant 0{,}5$ результат расчета — величина скорости m_0 — практически не зависит от выбора β. Но все же совсем отказаться от β-приближения, т. е. заменить даже очень маленькое значение β на $\beta = 0$, нельзя — решение перестает существовать.

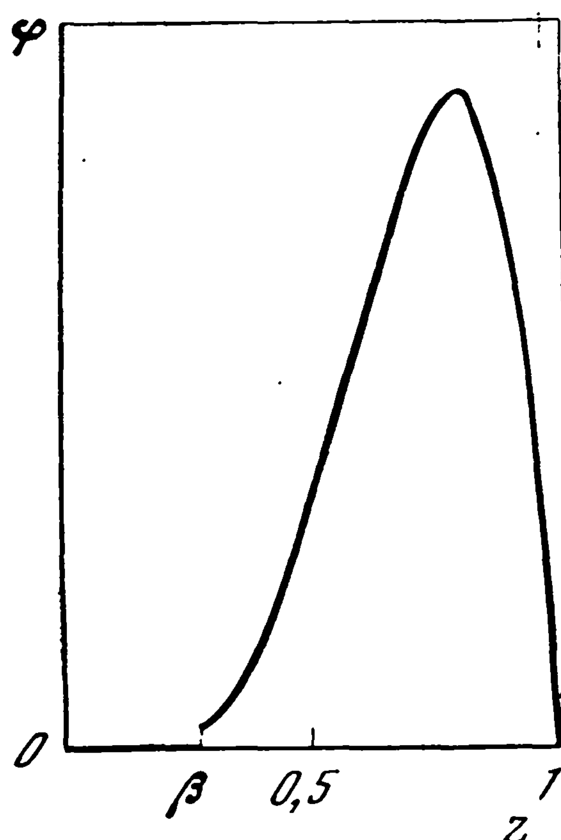


Рис. 4.4

График функции $\varphi(z)$ — зависимости скорости химической реакции от приведенной температуры, построенной с учетом условия «обрезания»

Можно сказать, что пламя, распространяющееся с постоянной скоростью, следует рассматривать как промежуточную асимптотику решения системы нестационарных уравнений диффузии и теплопроводности, применимую лишь для некоторого, хотя и очень продолжительного интервала времени. С одной стороны, время должно быть достаточно велико, чтобы успела полностью сформироваться стационарная структура фронта пламени и для его распространения стали бы несущественными условия поджигания горючей смеси (вид, форма источника поджигания и т. п.). С другой стороны, нельзя рассматривать слишком большие времена, для которых уже станет заметным выгорание горючей смеси из-за конечной скорости химической реакции при начальной температуре газа. Поэтому при математической постановке задачи о распространении пламени в бесконечно протяженной горючей смеси с постоянной скоростью с учетом промежуточной асимптотики необходимо наложить дополнительное условие: следует искусственно «обрезать» (обратить в нуль) скорость химического превращения при начальной температуре; иначе нельзя считать стационарным и устойчивым исходное состояние горючей смеси — в ней химическое превращение начинается самопроизвольно. Итак, в дальнейшем будем полагать

$$\varphi(z) = 0 \quad \text{при } 0 \leqslant z < \beta, \quad \beta > 0; \qquad \varphi(z) > 0 \quad \text{при } \beta \leqslant z < 1; \qquad \varphi(1) = 0. \tag{2.3}$$

Предлагались и другие способы аппроксимации скорости химической реакции. В американской литературе (см. обзорную статью [16]) вместо естественного условия «обрезания» применялся метод введения в холодный

газ искусственных стоков тепла (холодная пробка — cold plug), которые компенсировали бы тепловыделение из-за химической реакции.

Вернемся к математическому анализу решения и обоснованию утверждений, высказанных выше. Проанализируем поведение интегральных кривых вблизи особой точки (1, 0). Сначала рассмотрим случай конечной производной $d\varphi/dz$ в этой точке. Поскольку должно быть $d\varphi/dz\,(1) < 0$, то, как легко установить, точка (1, 0) является седлом. Определим наклон сепаратрисс, отыскивая решение задачи вблизи особой точки в виде разложения в ряд Тейлора:

$$y = p(1-z), \quad \varphi(z) = \left(\frac{d\varphi}{dz}\right)_1 (z-1). \tag{2.4}$$

Подстановка (2. 4) в уравнение (2. 1) приводит к уравнению

$$p^2 + mp + \left(\frac{d\varphi}{dz}\right)_1 = 0 \tag{2.5}$$

или

$$p = \frac{m}{2}\left(-1 \pm \sqrt{1 - \frac{4}{m^2}\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)_1}\right). \tag{2.6}$$

Знак плюс соответствует сепаратриссе, обозначенной цифрой *1* на рис. 4.3, знак минус — сепаратриссе *2*.

В случаях $(d\varphi/dz)_1 = 0$ и $(d\varphi/dz)_1 = -\infty$ рассмотрение сепаратрисс следует видоизменить. Пусть при $z \to 1$ функция тепловыделения имеет вид

$$\varphi(z) = l(1-z)^n, \tag{2.7}$$

где $l > 0$, $n > 0$ — константы (n — порядок реакции). Отыскивая решение уравнения (2. 1) вблизи точки $z=1$ в виде

$$y = l_1(1-z)^{n_1}, \tag{2.8}$$

где l_1 и n_1 — неизвестные пока константы, получим, что должно выполняться равенство

$$n_1 l_1^2 (1-z)^{2n_1-1} = l(1-z)^n - m l_1 (1-z)^{n_1}. \tag{2.9}$$

При $n=1$ это возможно, если все члены уравнения имеют одинаковый порядок, т. е. $n_1=1$ — этот случай рассматривался выше (формулы (2. 4)—(2. 6)). При $n < 1$ второй член в правой части (2. 9) имеет более высокий порядок малости по сравнению с членом в левой части этого уравнения. Поэтому равенство (2. 9) выполняется, только если $n_1 = {}^1/_2\,(n+1)$, и уравнение сепаратрисс имеет вид

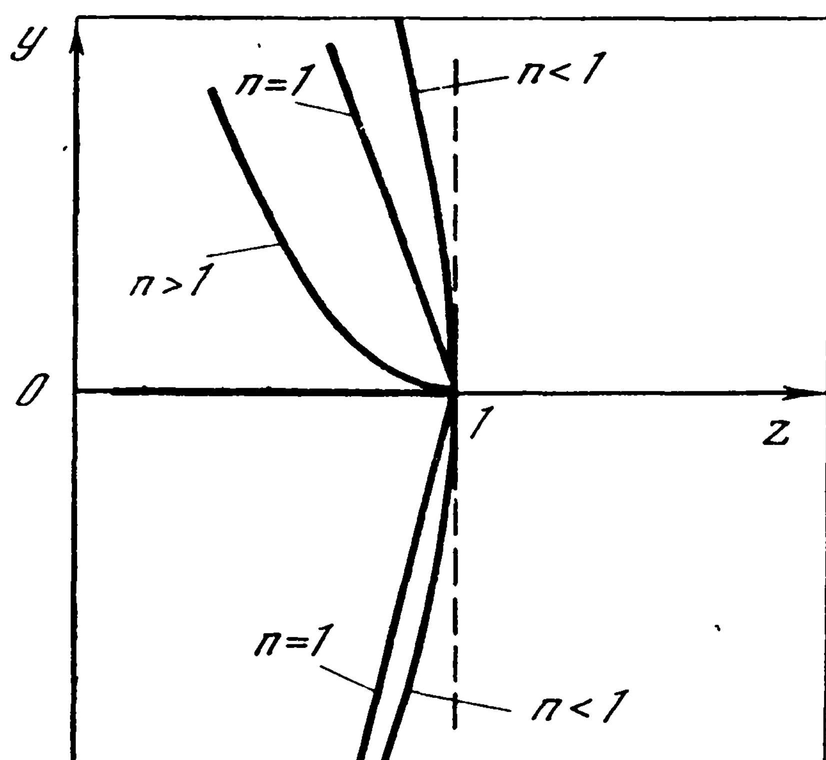
$$y = \pm \sqrt{\frac{2l}{n+1}}\,(1-z)^{1/2\,(n+1)}. \tag{2.10}$$

При $n > 1$ оба члена в правой части имеют одинаковый порядок, а член в левой части мал по сравнению с ними. Поэтому $n_1 = n$ и особыми решениями являются

$$y = 0 \quad \text{и} \quad y = l(1-z)^n/m. \tag{2.11}$$

Итак, каждому значению m и n соответствует определенный наклон интегральных кривых, выходящих из особой точки (1, 0). Их расположение вблизи этой точки при разных n показано на рис. 4.5.

Перейдем к доказательству существования решения задачи и единственности значения m [14]. Для каждого m мы имеем решение $y\,(z,\,m)$, выходя-



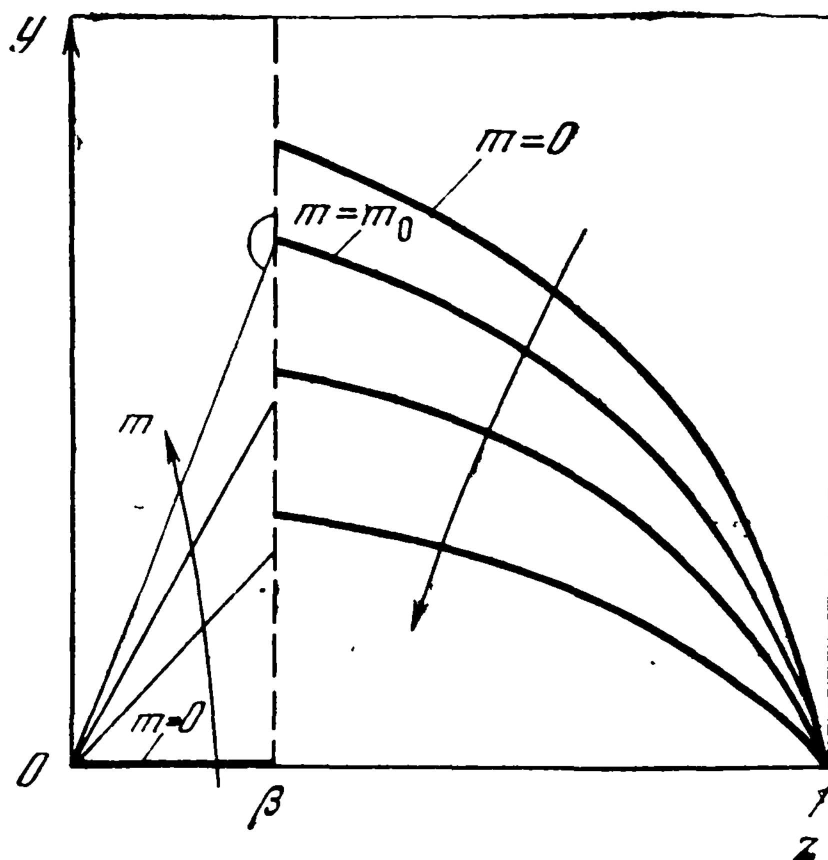


Рис. 4.5

Поведение интегральных кривых в окрестности «горячей» граничной точки (1,0) при различных зависимостях φ (z)

Рис. 4.6

Поведение интегральных кривых на отрезках [0, β] и [β, 1] при различных значениях параметра m
Стрелки указывают направление перемещения интегральных кривых при увеличении m

щее из точки (1, 0). При этом мы должны выбирать решение, выходящее в верхнюю полуплоскость (см. рис. 4.3).

Введем функцию $y_m = \partial y/\partial m$ и рассмотрим ее поведение в области [β, 1], в которой $\varphi(z) \neq 0$. Дифференцируя уравнение (2. 1) по m, получим уравнение

$$\frac{dy_m}{dz} - \frac{\varphi}{y^2} y_m - 1 = 0, \tag{2. 12}$$

решение которого с учетом граничного условия $y_m = 0$ при $z = 1$ имеет вид

$$y_m = \frac{\partial y}{\partial m} = -e^{\int \chi(z)\, dz} \int_z^1 e^{-\int \chi(z)\, dz} dz < 0 \qquad \left(\chi(z) = \frac{\varphi}{y^2}\right). \tag{2. 13}$$

Таким образом, на всем отрезке [β, 1] $y_m(z) = \partial y/\partial m < 0$, т. е. с увеличением параметра m интегральная кривая, выходящая из точки (1, 0), приближается к оси абсцисс с конечной скоростью — см. рис. 4.6, на котором стрелки показывают поведение интегральной кривой при увеличении m. Верхняя интегральная кривая на отрезке [β, 1] отвечает значению $m = 0$. Ее уравнение легко находится интегрированием (2. 1) с граничным условием $y = 0$ при $z = 1$:

$$y(z) = \sqrt{2 \int_z^1 \varphi(z)\, dz}. \tag{2. 14}$$

В точке $z = \beta$ эта кривая имеет положительную ординату

$$y(\beta) = \sqrt{2I} > 0, \qquad I = \int_\beta^1 \varphi(z)\, dz = \int_0^1 \varphi(z)\, dz. \tag{2. 15}$$

На отрезке $[0, \beta]$ $\varphi(z) \equiv 0$ и решение уравнения (2. 1) с граничным условием $y=0$ при $z=0$ имеет вид

$$y=mz. \tag{2. 16}$$

При $m=0$ решение на отрезке $[0, \beta]$ совпадает с осью абсцисс (см. рис. 4.6). Итак, при $m=0 - y(\beta-0)=0$, а $y(\beta+0)>0$, т. е. решение не существует — нет непрерывной интегральной кривой, и значение $m=0$ не является собственным значением задачи.

Будем теперь увеличивать значение параметра m. Как было показано выше, при этом интегральная кривая на отрезке $[\beta, 1]$ начнет опускаться с конечной скоростью. В то же время интегральная кривая на отрезке $[0, \beta]$, как видно из (2. 16), напротив, будет подниматься. При некотором значении $m=m_0$ ординаты их в точке $z=\beta$ совпадут (рис. 4.6), и мы получим интегральную кривую, соединяющую точки (0, 0) и (1, 0). Это значение m_0 и является собственным значением задачи. Из приведенного доказательства существования решения следует и его единственность. Действительно, при дальнейшем увеличении параметра m интегральные кривые начнут все больше расходиться и уже больше не встретятся.

Проведенное здесь доказательство существования и единственности решения задачи (1. 33), (1. 36), выполненное в работе [14], было обобщено Я. И. Канелем [17] на случай функции $\varphi(z)$ более общего вида

$$\varphi(0)=\varphi(1)=0, \quad \varphi(z) \leqslant 0 \quad \text{при} \quad 0<z<\beta<1, \tag{2. 17}$$

$$\varphi(z)>0 \quad \text{при} \quad \beta<z<1, \qquad \int_0^1 \varphi(z)\,dz \geqslant 0.$$

Этот результат используется в теории цепных изотермических пламен, в которой встречается функция источника со свойством (2. 17).

Существование решения при произвольном постоянном числе Льюиса

Докажем существование стационарного решения задачи (1. 42)—(1. 45) о распространении пламени при произвольном постоянном числе Льюиса для химической реакции первого порядка. Перепишем задачу (1. 42)—(1. 45) в виде

$$\frac{dy}{dz}=m-\frac{a\varphi(z)}{y}, \tag{2. 18}$$

$$\frac{da}{dz}=\frac{1}{\mathrm{Le}}\left[\frac{m(a+z-1)}{y}-1\right] \tag{2. 19}$$

с граничными условиями

$$z=0, \quad a=1, \quad y=0, \qquad z=1, \quad a=0, \quad y=0. \tag{2. 20}$$

В соответствии с высказанными в предыдущем разделе соображениями о виде функции $\varphi(z)$ будем считать выполненным условие (2. 3). Точка $z=1$, $a=0$, $y=0$ является особой точкой системы уравнений (2. 18), (2. 19). В окрестности ее $\varphi(z) \approx \varphi(1)$, и решение системы следует искать в виде $y=k_1(1-z)$, $a=k_2(1-z)$. Подстановка этих соотношений в (2. 18), (2. 19) дает систему уравнений для определения k_1 и k_2:

$$k_1^2+mk_1-\varphi(1)\,k_2=0, \quad \mathrm{Le}k_1k_2+m(k_2-1)-k_1=0, \tag{2. 21}$$

корни которой

$$k_1^{(1)}=-\frac{m}{2\mathrm{Le}}\left(1+\sqrt{1+4\frac{\mathrm{Le}\,\varphi(1)}{m^2}}\right),$$

$$k_1^{(2)}=-\frac{m}{2\mathrm{Le}}\left(1-\sqrt{1+4\frac{\mathrm{Le}\,\varphi(1)}{m^2}}\right), \qquad (2.22)$$

$$k_1^{(3)}=-m, \qquad k_2^{(i)}=(m+k_1^{(i)})/(m+\mathrm{Le}\,k_1^{(i)}).$$

В § 1 было показано, что распределение температуры должно быть монотонным — $y>0$ при $0<z<1$. Поэтому из трех интегральных кривых, проходящих через точку $z=1$, $\alpha=0$, $y=0$, физический смысл имеет лишь кривая с наклоном

$$\frac{dy}{dz}=\frac{m}{2\mathrm{Le}}\left(1-\sqrt{1+4\frac{\mathrm{Le}\,\varphi(1)}{m^2}}\right),$$

$$\frac{d\alpha}{dz}=\frac{1-2\mathrm{Le}-\sqrt{1+(4\mathrm{Le}\,\varphi(1)/m^2)}}{\mathrm{Le}\,(1+\sqrt{1+(4\mathrm{Le}\,\varphi(1)/m^2)})}. \qquad (2.23)$$

Пусть $y=y(z, m)$, $\alpha=\alpha(z, m)$ — уравнения этой кривой. Представим решения уравнения (2.19) в виде

$$\alpha(z, m)=1-z+\left(\frac{1}{\mathrm{Le}}-1\right)\int_{z'}^{1}\exp\left(-\frac{m}{\mathrm{Le}}\int_{z}^{z'}\frac{dz''}{y(z'', m)}\right)dz'. \qquad (2.24)$$

При $z<1$ в некоторой окрестности $z=1$ выполняются неравенства

$$1-z<\alpha<(1-z)\,\mathrm{Le}^{-1} \text{ при } \mathrm{Le}<1, \qquad (2.25)$$

$$(1-z)\,\mathrm{Le}^{-1}<\alpha<1-z \text{ при } \mathrm{Le}>1. \qquad (2.26)$$

Докажем справедливость этих неравенств. Выполнение левого неравенства в (2.25) и правого в (2.26) сразу следует из формулы (2.24). Для доказательства двух других неравенств достаточно заметить, что с учетом (2.24)

$$\alpha-\frac{1}{\mathrm{Le}}(1-z)=\frac{\mathrm{Le}-1}{\mathrm{Le}}g(z),$$

$$g(z)=1-z-\int_{z}^{1}\exp\left(-\frac{m}{\mathrm{Le}}\int_{z}^{z'}\frac{dz''}{y(z'', m)}\right)dz', \qquad (2.27)$$

а функция $g(z)$ положительна при $z<1$. Действительно, $g(1)=0$, причем производная $g'(z)$ при $z<1$ отрицательна, в чем можно убедиться непосредственным вычислением.

Рассмотрим теперь вспомогательное уравнение

$$\frac{dy}{dz}=m-\varphi(z)\frac{1-z}{y}. \qquad (2.28)$$

Пусть $y=y_1(z, m)$ — сепаратрисса седла этого уравнения в точке $z=0$, $y=0$, проходящая над осью z при $z<1$. Вычитая из (2.18) уравнение (2.28), получим дифференциальное уравнение относительно разности $\Delta y=y-y_1$:

$$\frac{d\Delta y}{dz}-\frac{(1-z)\,\varphi(z)}{y(z)\,y_1(z)}\Delta y=\frac{1-z-\alpha(z)}{y(z)}\varphi(z), \qquad (2.29)$$

решение которого при условии $\Delta y(1)=0$ имеет вид

$$\Delta y = e^{\psi(z)} \int_z^1 \frac{(\alpha + z' - 1)\varphi(z')}{y} e^{-\psi(z')} dz' \left(\psi(z) = \int \frac{(1-z)\varphi(z)}{yy_1} dz\right). \qquad (2.30)$$

Отсюда следует, что при $\mathrm{Le} < 1$ в силу левого неравенства в (2. 26) $\Delta y > 0$, т. е. $y > y_1$. При $\mathrm{Le} > 1$ в соответствии с правым неравенством (2. 26) $y < y_1$.

Аналогичным образом доказывается, что сепаратрисса $y_2(z, m)$ особой точки типа седла $z=0$, $y=0$ вспомогательного уравнения

$$\frac{dy}{dz} = m - \frac{1-z}{\mathrm{Le}\, y} \varphi(z), \qquad (2.31)$$

проходящая над осью z при $z < 1$, лежит выше интегральной кривой $y(z, m)$ при $\mathrm{Le} < 1$ и под ней — при $\mathrm{Le} > 1$. Итак, имеем

$$y_1(z, m) < y(z, m) < y_2(z, m) \quad \text{при } \mathrm{Le} < 1, \qquad (2.32)$$

$$y_2(z, m) < y(z, m) < y_1(z, m) \quad \text{при } \mathrm{Le} > 1. \qquad (2.33)$$

Эти неравенства показывают, что решение $y(z, m)$, $\alpha(z, m)$ можно продолжить на весь интервал $0 < z < 1$.

Интегрируя уравнения (2. 28) и (2. 31) при $m=0$, убедимся, что функции $y_1(z, 0)$ и $y_2(z, 0)$ строго положительны для всех $0 \leqslant z < 1$. В предыдущем разделе этого параграфа было показано, что с ростом m функции $y_1(z, m)$ и $y_2(z, m)$ убывают (см. формулы (2. 12), (2. 13)), причем существуют такие положительные числа m_1 и m_2, что $y_1(0, m_1)=0$, $y_2(0, m_2)=0$ и $y_1(z, m_1) > 0$, $y_2(z, m_2) > 0$ при $0 < z < 1$. Тогда, в силу неравенств (2. 32) и (2. 33), найдется такое $m=m_0 > 0$, что $y(0, m_0)=0$ и $y(z, m_0) > 0$ при $0 < z < 1$. Таким образом, функция $y(z, m_0)$ является решением задачи (2. 18)—(2. 20); решение $\alpha(z, m)$ определяется формулой (2. 24).

Приведенное здесь доказательство существования решения было дано Я. И. Канелем в работе [18]. В этой же работе было показано, что при $0 < \mathrm{Le} < 1$ решение единственно.

Единственность решения при $0 \leqslant \mathrm{Le}(z) > 1$

С. С. Новиков и Ю. С. Рязанцев [19] с помощью метода, предложенного в работе [14], обобщили доказательство этого факта на случай переменного числа Льюиса — учитывалась его зависимость от температуры. Остановимся на этом вопросе более подробно.

Интегрируя уравнения (2. 18), (2. 19) при $m=0$, получим решения на интервале $\beta \leqslant z \leqslant 1$:

$$y^2(z, 0) = 2\int_z^1 \varphi(z'') \left(\int_{z''}^1 \frac{dz'}{\mathrm{Le}(z')}\right) dz'', \qquad \alpha(z, 0) = \int_z^1 \frac{dz'}{\mathrm{Le}(z')}. \qquad (2.34)$$

Покажем, что во всех точках рассматриваемого интервала ординаты интегральных кривых с ростом m от $m=0$ уменьшаются от значений, определяемых формулами (2. 34), т. е.

$$y_m = \frac{\partial y}{\partial m} < 0, \qquad \alpha_m = \frac{\partial \alpha}{\partial m} < 0 \quad \text{при} \quad \beta \leqslant z \leqslant 1. \qquad (2.35)$$

Дифференцируя основные уравнения (2. 18), (2. 19) по m, получим уравнения для y_m и α_m:

$$\frac{dy_m}{dz} = 1 - \frac{\alpha_m}{y}\varphi(z) + \frac{\alpha y_m}{y^2}\varphi(z), \quad \frac{d\alpha_m}{dz} = \frac{(z+\alpha-1)(y - my_m)}{\mathrm{Le}\, y^2} + \frac{m\alpha_m}{\mathrm{Le}\, y}, \qquad (2.36)$$

из которых следует, что в точке $z=1$ производные dy_m/dz и $d\alpha_m/dz$ положительны (в силу граничных условий при $z=1$ $y_m=0$, $\alpha_m=0$). Значит, вблизи точки $z=1$ при $z<1$ функции y_m и α_m отрицательны, т. е. справедливы неравенства (2. 35).

Из уравнений (2. 36) следует, что функции y_m и α_m не меняют своего знака при всех $\beta \leqslant z \leqslant 1$. Предположим обратное. Пусть, например, в некоторой точке функция y_m проходит через ноль, а функция α_m сохраняет свое отрицательное значение. Ясно, что в этой точке $y_m(z)$ не может иметь положительную производную. Но из первого уравнения (2. 36) имеем

$$\frac{dy_m}{dz}=1-\alpha_m\frac{\varphi(z)}{y}>0, \qquad (2.37)$$

так что предположение об обращении в ноль функции y_m не выполняется.

Пусть теперь $\alpha_m=0$ в точке, где $y_m<0$. Тогда в этой точке кривая $\alpha_m(z)$ не может иметь положительного наклона. Но из второго уравнения (2. 36) и левого неравенства (2. 25)*, которое справедливо и при переменном $\mathrm{Le}=\mathrm{Le}(z)$ и следует из формулы (2. 24) (в этой формуле в соответствующих подынтегральных выражениях нужно учитывать зависимости $\mathrm{Le}(z')$ и $\mathrm{Le}(z'')$), получим, что

$$\frac{d\alpha_m}{dz}=\frac{(z+\alpha-1)(y-my_m)}{\mathrm{Le}\, y^2}>0. \qquad (2.38)$$

Точно так же доказывается, что функции y_m и α_m не могут изменить знак в одной и той же точке. Таким образом, доказана справедливость неравенств (2. 35).

На отрезке $[0, \beta]$ решение уравнения (2. 18) с условием $y(0)=0$ имеет вид $y=mz$, т. е. при увеличении m ординаты интегральных кривых на этом отрезке увеличиваются.

Итак, при увеличении m от $m=0$ наблюдается та же картина, что и в случае $\mathrm{Le}=1$. Ординаты интегральных кривых $y(\beta-0, m)$ и $y(\beta+0, m)$ монотонно сближаются, при некотором $m=m_0$ они совпадают, а при дальнейшем увеличении m расходятся. Поэтому непрерывная интегральная кривая $y(z, m_0)$ является единственным решением задачи (2. 18)—(2. 20). Функция $\alpha(z, m_0)$ вычисляется по формуле (2. 24) путем подстановки в нее $y(z, m_0)$.

Доказательство существования и единственности в случае $\mathrm{Le}=0$ ($D=0$), который соответствует распространению волны экзотермической химической реакции в конденсированной среде, проводилось в работах [20—24] при различных предположениях относительно функции источника. В общих чертах эти исследования следуют изложенной выше схеме доказательства, разработанной в работе [14].

Случай $\mathrm{Le}>1$ исследован пока недостаточно. В работах Р. Д. Бачелиса и В. Г. Меламеда [25—27] было показано, что вопрос о единственности решения уравнений теории горения в этом случае является весьма сложным. В работах [25—27] построены примеры функций тепловыделения и зависимостей коэффициентов диффузии и температуропроводности от температуры, при которых решение оказывается неединственным. В [25] приведен пример кусочно-разрывных функций и коэффициентов; для них получены три возможные скорости распространения пламени. В [26, 27] поставлена обратная задача: найти ограничения на вид коэффициентов и функций тепловыделения, при которых существуют по крайней мере два стационарных решения. В результате проведенного анализа построен пример системы с непрерывными

* Именно здесь используется условие $\mathrm{Le}<1$.

функциями скорости реакции и непрерывными зависимостями коэффициентов переноса от температуры, при которых решение оказывается не единственным. Целесообразным было бы проведение расчетов нестационарной задачи в области параметров, соответствующей неединственности стационарных решений. С помощью такого расчета можно было бы проследить выход на разные режимы распространения пламени в зависимости от вида заданных начальных условий.

Заметим, что при $\mathrm{Le} > 1$ стационарное решение оказывается неустойчивым по отношению к искривлениям фронта (см. § 6 этой главы). При $\mathrm{Le} < 1$ стационарное решение может оказаться неустойчивым по отношению к переходу в режим пульсирующего распространения пламени с периодически меняющейся скоростью. Следовательно, при $\mathrm{Le} \neq 1$ распространение плоского пламени с постоянной скоростью отнюдь не всегда является истинной асимптотикой решения нестационарной задачи. В этом смысле трудности анализа при $\mathrm{Le} \neq 1$ не случайны.

Вопросами существования и единственности занимались и зарубежные исследователи (см., например, [28, 29]), однако их работы в основном с большим опозданием повторяли результаты советских работ.

Расчет скорости распространения пламени методом «пристрелки»

Приведенные в предыдущих разделах доказательства существования и единственности решения задачи о тепловом распространении пламени основаны на рассмотрении поведения интегральной кривой, исходящей из одной из граничных точек, при изменении свободного параметра — скорости распространения пламени. При этом оказывается, что при определенном значении этого параметра интегральная кривая попадает во вторую граничную точку, что и доказывает существование решения.

Примененный прием эффективно используется для определения скорости распространения пламени с помощью численных расчетов на электронных вычислительных машинах. Процедура вычислений заключается в следующем: задается произвольное значение скорости, и на плоскости (z, y) рассматривается интегральная кривая уравнения теплопроводности, исходящая из граничной точки, после чего выясняется, выше или ниже второй граничной точки эта кривая пересекает выходящую из нее вертикаль. Лучше всего для первой пристрелки выбрать значение скорости, равное нулю, так, чтобы пересечение произошло выше граничной точки. Затем берут заведомо завышенное значение скорости, при этом пересечение произойдет ниже оси $z=0$. В качестве третьего шага берут среднеарифметическое первых двух значений параметров, четвертого — среднее арифметическое тех значений параметров, которые отвечают интегральным кривым, охватывающим вторую граничную точку. Расчет продолжается до тех пор, пока интегральная кривая не будет с достаточной точностью попадать во вторую граничную точку (метод «пристрелки»).

На первый взгляд, существенно усложняется метод «пристрелки» в случае отсутствия подобия полей температуры и концентрации и с учетом термодиффузии. Задача формулируется следующим образом:

$$\rho u c \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \lambda \frac{dT}{dx} + QW(a, T), \tag{2.39}$$

$$\rho u \frac{da}{dx} = \frac{d}{dx}\left(\rho D \frac{da}{dx} + \gamma \frac{a \rho D}{T} \frac{dT}{dx}\right) - W(a, T) \tag{2.40}$$

(γ — константа термодиффузии),

$$x = -\infty, \quad T = T_0, \quad a = a_0; \quad x = +\infty, \quad T = T_b, \quad a = 0. \tag{2.41}$$

Вводя безразмерные переменные (1. 32), (1. 41) и используя обозначения (1. 34), (1. 35), перепишем задачу в виде

$$\frac{dy}{dz} - m + \frac{\varphi(\alpha, z)}{y} = 0, \tag{2.42}$$

$$\frac{d}{dz}\left(\frac{y}{\mathrm{Le}}\frac{d\alpha}{dz} + k_{\text{т}}\alpha y\right) - m\frac{d\alpha}{dz} - \frac{\varphi(\alpha, z)}{y} = 0$$
$$\left(k_{\text{т}}(\alpha, z) = \gamma\rho D(H_b - H_0)\Big/\lambda\left[T_0 + \int\limits_0^z (H_b - H_0)\,dz/c(z)\right]\right), \tag{2.43}$$

$$z=0,\quad \alpha=1,\quad y=0,\qquad z=1,\quad \alpha=0,\quad y=0. \tag{2.44}$$

Зададим значения $y=0$ и $\alpha=0$ при $z=1$ в соответствии со вторым граничным условием (2. 44) и будем подбирать такое значение m, при котором решение удовлетворит граничному значению при $z=0$. Трудность заключается в том, что для интегрирования уравнения второго порядка (2. 43) необходимо при $z=1$ задавать также и условие на $d\alpha/dz$. Какой задавать величину $d\alpha/dz$, заранее неизвестно, однако эта неопределенность оказывается несущественной: нужно применить метод «пристрелки» к первому уравнению для y, при этом второе уравнение удовлетворяется автоматически. Покажем это.

Проинтегрируем оба уравнения (2. 42), (2. 43) по z от 0 до 1. Тогда для решения, удовлетворяющего граничному условию $y=0$, $\alpha=0$ при $z=1$, получим

$$y(0) + m = \int\limits_0^1 \frac{\varphi dz}{y} = \left(\frac{y}{\mathrm{Le}}\frac{d\alpha}{dz}\right)_{z=1} - \left(\frac{y}{\mathrm{Le}}\frac{d\alpha}{dz}\right)_{z=0} - k_{\text{т}}\alpha(0)\,y(0) + m\alpha(0). \tag{2.45}$$

Отсюда видно, что если найдено значение m, при котором решение удовлетворяет условию $y(0)=0$, то для выполнения второго условия $\alpha(0)=1$ должно иметь место равенство

$$\left(\frac{y}{\mathrm{Le}}\frac{d\alpha}{dz}\right)_{z=1} = \left(\frac{y}{\mathrm{Le}}\frac{d\alpha}{dz}\right)_{z=0}. \tag{2.46}$$

Величина, записанная справа, равна нулю. Действительно, вблизи точки $z=0$ в силу граничного условия $y\approx 0$, $z\approx 1$, а $\varphi(z)\equiv 0$, $\mathrm{Le}(z)\approx \mathrm{Le}(0)$, $k_{\text{т}}(\alpha, z)\approx k_{\text{т}}(1, 0)$. Поэтому в окрестности $z=0$ система уравнений (2. 42)—(2. 43) примет вид

$$dy/dz = m \quad \text{или} \quad y = mz, \tag{2.47}$$

$$\frac{1}{\mathrm{Le}(0)}\frac{d}{dz}z\frac{d\alpha}{dz} + k_{\text{т}}(1, 0)\frac{d}{dz}\alpha z - \frac{d\alpha}{dz} = 0. \tag{2.48}$$

Удержим в уравнении (2. 48) главные члены (порядка $1/z$)

$$\frac{z}{\mathrm{Le}(0)}\frac{d^2\alpha}{dz^2} + \left(\frac{1}{\mathrm{Le}(0)} - 1\right)\frac{d\alpha}{dz} = 0. \tag{2.49}$$

Обозначая $d\alpha/dz = s$ и интегрируя, найдем

$$s = \mathrm{const}\cdot z^{\mathrm{Le}(0)-1} \tag{2.50}$$

или

$$y\frac{da}{dz}=mz\cdot\text{const}\cdot z^{\text{Le}(0)-1}=m\cdot\text{const}\cdot z^{\text{Le}(0)}\to 0 \qquad (2.51)$$

при $z\to 0$ (Le (0) >0).

Мы доказали, что правая часть в (2. 46) равна нулю. Поэтому «пристрелку» надо проводить, задавая условие $(yd\alpha/dz)_{z=1}=0$, которое, как можно показать, исследуя поведение интегральных кривых вблизи особой точки $z=1$, всегда удовлетворяется.

§ 3. Скорость и структура фронта пламени при большой энергии активации химической реакции

Методы доказательства существования и единственности решений основных уравнений теории распространения пламени, приведенные в предыдущих разделах, не дают указаний на то, как получить аналитическую формулу для скорости распространения пламени — важнейшую формулу теории горения. Однако установленные свойства решения могут быть использованы для получения верхней и нижней оценок для величины скорости распространения пламени при заданной функции скорости химической реакции.

Границы изменения скорости распространения пламени

Эти оценки позволят также в результате предельного перехода, соответствующего бесконечному возрастанию энергии активации химической реакции при конечной скорости общего химического превращения, получить асимптотическую аналитическую формулу для скорости распространения пламени [30, 31].

Рассмотрим сначала случай подобия распределений тепловой энергии и концентрации реагирующего вещества. Так же как и при доказательстве существования и единственности решения (см. первый раздел § 2), выделим во всей области интегрирования отрезок $[0, \beta]$, на котором $\varphi(z)\equiv 0$, и отрезок $[\beta, 1]$, где $\varphi(z)>0$ (см. рис. 4. 4). В первой области решение дается формулой (2. 16), из которой можно определить скорость пламени через ординату решения в точке $z=\beta$:

$$m_0=y(\beta)/\beta. \qquad (3.1)$$

Найдем теперь величины, между которыми лежит значение $y(\beta)$. Как было показано ранее (см. формулу (2. 13)), решение на отрезке $[\beta, 1]$ убывает с ростом m, и поэтому кривая $y(z)$ лежит ниже кривой

$$\bar{y}(z)=\sqrt{2\int_z^1\varphi(z)\,dz}, \qquad (3.2)$$

отвечающей $m=0$ (см. формулу (2. 14) и рис. 4. 6). В частности, при $z=\beta$

$$y(\beta)\leqslant\bar{y}(\beta)=\sqrt{2I}, \qquad I=\int_0^1\varphi(z)\,dz \qquad (3.3)$$

(в интеграле, не меняя его величины, интегрирование можно распространить на весь интервал изменения температуры). Используя (3. 1), получим

верхнюю оценку для скорости пламени

$$m_0 = \frac{y(\beta)}{\beta} \leqslant \bar{m} = \frac{\bar{y}(\beta)}{\beta} = \frac{\sqrt{2I}}{\beta}. \quad (3.4)$$

Для получения нижней оценки заметим, что решение основного уравнения (2. 1) заведомо ограничено снизу функцией $\underline{y}(z)$, удовлетворяющей уравнению

$$\frac{d\underline{y}}{dz} = m_0 - \frac{\varphi(z)}{\bar{y}} \quad (3.5)$$

с граничным условием $\underline{y}=0$ при $z=1$.

В самом деле, так как $\bar{y} \geqslant y$, то сравнение (2. 1) и (3. 5) показывает, что $dy/dz \geqslant d\underline{y}/dz$ и, следовательно, $\underline{y}(z) \leqslant y(z)$.

Интегрирование уравнения (3. 5) приводит к соотношению

$$\underline{y}(z) = -m_0(1-z) + \int_z^1 \frac{\varphi(z)\,dz}{\bar{y}(z)} = -m_0(1-z) + \int_z^1 \frac{\varphi(z)\,dz}{\sqrt{2\int_z^1 \varphi(z)\,dz}} =$$

$$= -m_0(1-z) + \sqrt{2\int_z^1 \varphi(z)\,dz}. \quad (3.6)$$

При $z=\beta$:

$$\underline{y}(\beta) = \sqrt{2I} - m_0(1-\beta). \quad (3.7)$$

Поскольку $\underline{y}(\beta) \leqslant y(\beta)$, то из соотношения (3. 1) получим

$$\underline{m} = \frac{\underline{y}(\beta)}{\beta} = \frac{\sqrt{2I}}{\beta} - m_0\frac{1-\beta}{\beta} \leqslant m_0. \quad (3.8)$$

Объединяя неравенства (3. 4) и (3. 8), находим область возможного изменения скорости распространения пламени

$$\frac{\sqrt{2I}}{\beta} - m_0\frac{1-\beta}{\beta} \leqslant m_0 \leqslant \frac{\sqrt{2I}}{\beta} \quad \text{или} \quad \sqrt{2I} \leqslant m_0 \leqslant \frac{\sqrt{2I}}{\beta}, \quad (3.9)$$

размеры которой характеризуются параметром обрезания β.

Асимптотическая формула для скорости распространения пламени

Совершим теперь в (3. 9) предельный переход $\beta \to 1$ (считая $I=\text{const}$), который отвечает переходу к большим энергиям активации — все химическое превращение сосредоточивается вблизи максимальной температуры. В результате получим асимптотическое выражение для скорости распространения пламени [30, 31]:

$$m = \sqrt{2\int_0^1 \varphi(z)\,dz}. \quad (3.10)$$

Предположение о постоянстве величины $I = \int_\beta^1 \varphi(z)\,dz$ при выполнении предельного перехода $\beta \to 1$ означает, что скорость потребления вещества в химической реакции остается постоянной, хотя ширина зоны химической

реакции стремится к нулю. Иначе говоря, считается, что скорость реакции переходит в δ-функцию от температуры. Такое приближение для функции тепловыделения асимптотически справедливо для химической реакции, описываемой аррениусовской зависимостью от температуры при большой энергии активации. В этом пределе распределение температуры в пламени становится негладким: на температурном профиле появляется излом в месте протекания химической реакции — сразу по достижении температуры горения (см. рис. 4. 2). Возможность возникновения излома уже упоминалась ранее при анализе, который был выполнен в § 1 этой главы.

Реальные функции тепловыделения имеют большие, но, естественно, конечные энергии активации, и поэтому формула (3. 10) является приближенной. Она тем точнее, чем сильнее зависимость скорости химической реакции от температуры, и ее точность может быть оценена с помощью полученных в предыдущем разделе верхних и нижних оценок.

Структура ламинарного фронта пламени

Представим полученные результаты в терминах физических величин и перейдем к размерным соотношениям.

Определив собственное значение краевой задачи m_0 и соответствующую интегральную кривую $y(z, m_0)$, можно написать выражение для размерной массовой скорости распространения пламени

$$\rho u = m_0 \sqrt{\frac{Q}{H_b - H_0}\left(\frac{\lambda}{c} W\right)_*} \tag{3.11}$$

и найти распределения температуры и концентрации реагирующего вещества по x. Из формул (1. 32) связывающих y и dz/dx, получим

$$dx = \frac{\lambda}{c}\sqrt{\frac{H_b - H_0}{Q}\left(\frac{c}{\lambda W}\right)_*}\frac{dz}{y(z, m_0)} = \sqrt{a_0\left(\frac{\lambda}{c} W\right)_*}\frac{\lambda}{\lambda_*}\frac{c_*}{c}\frac{dz}{y(z, m_0)}, \tag{3.12}$$

что с точностью до выбора начала отсчета пространственной координаты (инвариантность к сдвигу) дает

$$x = \sqrt{a_0\left(\frac{\lambda}{c} W\right)_*}\int_0^z \frac{\lambda}{\lambda_*}\frac{c_*}{c}\frac{dz}{y(z, m_0)}. \tag{3.13}$$

В области, где химическая реакция несущественна, т. е. вблизи точки $z=0$, решение известно в аналитическом виде — $y=m_0 z$ (см. (2. 16)), и можно взять интеграл в (3. 13). При λ, $c=\text{const}$ получаем, в частности, с учетом (3. 11) распределение Михельсона

$$x = \frac{\lambda_0}{c_0 \rho u}\ln(T - T_0) + \ln C, \qquad T = T_0 + C \exp\frac{\lambda_0}{c_0 \rho u} x \tag{3.14}$$

(ср. (3. 14) с формулой (4. 3) главы 1). Здесь C — константа, индекс 0 внизу у λ и c означает, что они взяты при температуре T_0.

Выясним теперь, как ведет себя решение вблизи особой точки $z=1$. Интеграл (3. 13) в этой точке может сходиться или расходиться в зависимости от того, как обращается в нуль функция $\varphi(z)$. Задавая $\varphi(z)$ степенной зависимостью (2. 7) и исследуя вид сепаратрисс в точке $z=1$, $y=0$, мы показали

(см. (2. 7)—(2. 11) и рис. 4. 5), что функция $y(z)$ может быть представлена в виде (2. 8); при этом

$$n_1 = {}^1/_2(n+1), \qquad l_1 = \sqrt{2l/(n+1)} \quad \text{при} \quad n < 1; \qquad (3.15)$$

$$n_1 = 1, \qquad l_1 = {}^1/_2 m\left(\sqrt{1+(4l/m^2)} - 1\right) \quad \text{при} \quad n = 1; \qquad (3.16)$$

$$n_1 = n, \qquad l_1 = l/m \quad \text{при} \quad n > 1. \qquad (3.17)$$

Подстановка этих соотношений в (3. 13) показывает, что при естественном предположении о порядке реакции $n \geqslant 1$ реакция завершается при $x \to +\infty$, температура асимптотически стремится к температуре горения*.

Выполним расчет скорости распространения пламени при аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры. Если вернуться к размерной скорости химической реакции в формуле (3. 10), то получим соотношение **

$$\rho u = \sqrt{2\frac{Q}{H_b - H_0}\int_0^1 \frac{\lambda}{c} W dz}, \qquad (3.18)$$

не содержащее обезразмеривающие множители.

В выражении для скорости

$$W = k_0 \rho^n a^n \exp(-E/RT) \qquad (3.19)$$

концентрацию a выразим через температуру в связи с подобием (1. 27) — $a = (H_b - H)/Q$, введем переменную $z = (T - T_0)/(T_b - T_0)$ и используем преобразование аррениусовской экспоненты по Д. А. Франк-Каменецкому

$$\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \approx \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right)\exp\frac{E(T - T_b)}{RT_b^2} = \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right)\exp\chi(z-1) \qquad (3.20)$$

$$(\chi = E(T_b - T_0)/RT_b^2 \gg 1).$$

Тогда интеграл в (3. 18) можно записать в виде

$$\int_0^1 \frac{\lambda}{c} W dz = \frac{\lambda_b}{c} k_0 \rho_b^n a_0^n e^{-E/RT_b} \int_0^1 (1-z)^n e^{\chi(z-1)} dz =$$

$$= \frac{\lambda_b}{c} k_0 \rho_b^n a_0^n e^{-E/RT_b} \int_0^1 z'^n e^{-\chi z'} dz' \quad (z' = 1 - z). \qquad (3.21)$$

Здесь учтено, что вклад в интеграл дает только узкая область интегрирования вблизи $z=1$ (функция тепловыделения близка к δ-функции), и поэтому коэффициент теплопроводности, плотность, теплоемкость и другие не обращающиеся в нуль параметры, относительно слабо зависящие от температуры, взяты при конечной температуре T_b, на что указывает нижний индекс.

Распространим интегрирование по z' в (3. 21) от 0 до $+\infty$. Поскольку точка $z'=1$ отвечает «холодной» границе, на которой скорость тепловыделе-

* Заметим, что при точном учете всех промежуточных веществ и обратимости реакции асимптотика всегда соответствует $n=1$, а значит, $T_b - T \sim \exp k(-\lambda x/c\rho u)$, где k — некоторое число.

** Формула (4. 32) главы 1 следует из (3. 18), если положить $\lambda_b = \lambda(T_b)$, $c = \text{const}$.

ния ничтожно мала ($\chi \gg 1$), то увеличение отрезка интегрирования вносит в окончательный результат погрешность того же порядка, что и «обрезание» скорости реакции. Так как

$$\int\limits_0^\infty z'^n e^{-\chi z'} dz' = \frac{\Gamma(n+1)}{\chi^{n+1}}, \qquad (3.22)$$

где $\Gamma(n+1)$ — гамма-функция, то формулу (3. 18) для скорости распространения пламени с учетом (3. 21) и (3. 22) можно записать в виде

$$(\rho u)^2 = 2\frac{Q}{H_b - H_0}\frac{\lambda_b}{c} k_0 \rho_b^n a_0^n e^{-E/RT_b}\frac{\Gamma(n+1)}{\chi^{n+1}}. \qquad (3.23)$$

В частности, для реакции первого и второго порядка получим, соответственно

$$u_n^2 = \frac{2\lambda_b k_0}{\rho_0 c (T_b - T_0)^2}\frac{T_0}{T_b}\left(\frac{RT_b^2}{E}\right)^2 e^{-E/RT_b}, \qquad n = 1; \qquad (3.24)$$

$$u_n^2 = \frac{4\lambda_b k_0 a_0}{\rho_0 c (T_b - T_0)^3}\left(\frac{T_0}{T_b}\right)^2\left(\frac{RT_b^2}{E}\right)^3 e^{-E/RT_b}, \qquad n = 2. \qquad (3.25)$$

Результаты экспериментальной проверки этих формул, а также качественные выводы и физические следствия теории нормального распространения пламени были приведены в § 4 первой главы.

Асимптотический метод получения формулы для скорости распространения пламени (3. 23) выгодно отличает ее от других приближенных формул, полученных в многочисленных работах, последовавших за работами [30, 31]. Многие из этих формул были получены путем разложения всех величин в ряд вблизи места завершения реакции или в какой-либо характерной точке, т. е. фактически пренебрегалось чрезвычайно сильной нелинейностью задачи. Применялись также аппроксимации распределений температуры и концентрации и функции скорости реакции в пламени; константы, характеризующие эти аппроксимирующие выражения, определялись по некоторым «базовым» точкам. Разрабатывались также итерационные и вариационные методы решения, позволяющие получить удовлетворительные приближения для собственного числа задачи. В ряде работ предлагались приближенные формулы для скорости распространения, основанные на выделении нескольких условных зон в пламени, в которых используются упрощенные уравнения. Полученные в результате этих исследований (их обзор дан в монографиях [32—35]) формулы отличаются большой сложностью, не являясь более точными по сравнению с наглядной формулой (3. 23). Иногда вообще не удается оценить их погрешность и тем самым судить о точности полученных результатов. Отметим, что формула (3. 23) обладает большим «запасом прочности». Несмотря на то, что она асимптотически верна лишь в пределе при стремлении энергии активации химической реакции к бесконечности, даже при сравнительно небольших значениях энергии активации получаются хорошие результаты. Так, расчеты, проведенные в работе [36], показали, что уже при $E/RT_b = 4{,}5$ формула (3. 23) дает значение скорости, отличающееся от истинной, полученной при численном решении, менее чем на 10%. Точность выражения (3. 23) на самом деле выше, чем точность разложения аррениусовской зависимости по методу Д. А. Франк-Каменецкого. Такой вывод можно сделать, в частности, из работы [36], где проводилось сравнение формулы (3. 23) с численными расчетами.

Приближенный метод вывода формулы для скорости распространения пламени

Формулу для скорости распространения пламени можно получить, используя следующий приближенный метод, который нашел применение в теории пламен со сложными и цепными реакциями [37] (см. главу 5).

Проинтегрируем уравнение теплопроводности (1. 37) от $-\infty$ до $+\infty$ и учтем граничные условия (1. 39):

$$\rho u (H_b - H_0) = Q \int_{-\infty}^{+\infty} W(a, T)\, dx. \tag{3.26}$$

Это балансовое соотношение для тепловой энергии можно было бы использовать для определения скорости пламени, если бы мы знали a'priori распределения концентраций и температуры в зоне химической реакции, где $W(a, T) \neq 0$.

Предположим, что энергия активации химической реакции велика и в пламени можно выделить простирающуюся от начальной температуры до температуры, близкой к температуре горения, зону подогрева, в которой химическая реакция несущественна, и сравнительно узкую зону химической реакции, примыкающей к температуре горения (см. рис. 4.7), интегрирование по которой и определяет величину правой части (3. 26).

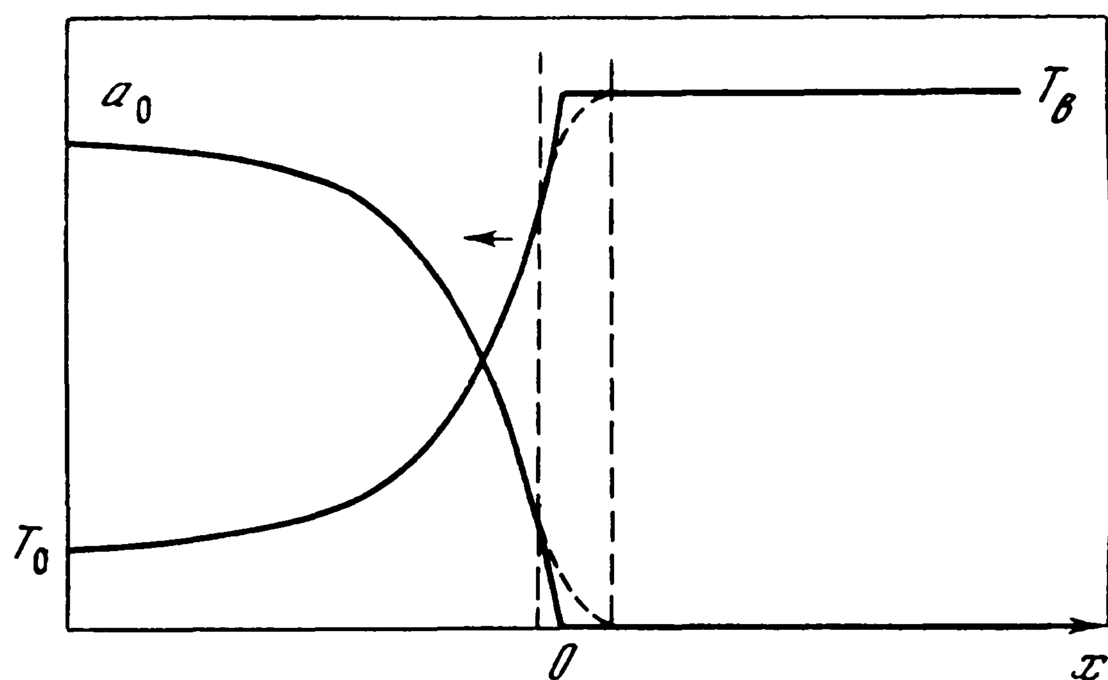


Рис. 4.7

Приближенные (сплошные линии) распределения температуры и концентрации, полученные экстраполированием истинных распределений (пунктирные линии) из зоны подогрева в зону химической реакции

Сущность приближенного метода состоит в том, что распределения концентрации и температуры в зоне реакции не определяются в результате решения уравнений теории горения, а задаются экстраполированием распределений $a(x)$ и $T(x)$ из зоны подогрева.

Выберем систему координат так, чтобы зона реакции находилась вблизи начала координат, а область продуктов горения располагалась при $x > 0$ (рис. 4.7). В зоне подогрева распределения концентрации и температуры удовлетворяют уравнениям (1. 37), (1. 38), в которых можно положить $W=0$, и граничным условиям

$$x = -\infty, \quad a = a_0, \quad H = H_0, \qquad x = 0, \quad a = 0, \quad H = H_b. \tag{3.27}$$

Эти распределения имеют вид (пусть для простоты λ, ρD, $c = \text{const}$)

$$a = a_0 [1 - \exp(\rho u x / \rho D)], \qquad T - T_0 = (T_b - T_0) \exp(\rho u c x / \lambda). \tag{3.28}$$

Вычислим теперь интеграл в (3. 26), учитывая, что реакция протекает в узкой зоне вблизи при $x = -0$, и используя преобразование Д. А. Франк-Каменецкого

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(a,\ T)\,dx = \int_{-\infty}^{0} k_0\rho^n a^n e^{-\frac{E}{RT}}dx = k_0\rho_b^n e^{-\frac{E}{RT_b}} \int_{-\infty}^{0} \left(-a_0 \frac{\rho u}{\rho D} x\right)^n e^{\chi\rho u \frac{c}{\lambda} x} dx =$$

$$= \left(\frac{\varkappa}{D}\right)_b^n \frac{\lambda_b}{c\rho u} k_0\rho_b^n a_0^n e^{-\frac{E}{RT_b}} \frac{1}{\chi^{n+1}} \int_0^{\infty} x'^n e^{-x'} dx'$$

$$\left(\varkappa = \frac{\lambda}{\rho c},\quad x' = -\chi\rho u \frac{c}{\lambda_b} x\right). \tag{3. 29}$$

Подставляя это выражение в (3. 26), найдем

$$(\rho u)^2 = \left(\frac{\varkappa}{D}\right)_b^n \frac{Q}{H_b - H_0} \frac{\lambda_b}{c} k_0\rho_b^n a_0^n e^{-\frac{E}{RT_b}} \frac{\Gamma(n+1)}{\chi^{n+1}}. \tag{3. 30}$$

Эта формула с точностью до численного множителя 2 совпадает (при $\varkappa = D$) с полученным выше результатом (см. (3. 23)). Для нормальной скорости все отличие заключается в множителе $\sqrt{2}$.

Приближенный метод позволил установить также, что в случае отличия в коэффициентах молекулярного переноса тепла и вещества в формуле для квадрата скорости нужно ввести множитель $(\varkappa/D)_b^n = 1/\mathrm{Le}^n$, где n — порядок реакции по лимитирующему реакцию веществу. Этот результат был впервые указан Л. Д. Ландау (см. [14]) и является асимптотически точным и при строгом рассмотрении. В следующем разделе мы еще вернемся к обсуждению этого вопроса.

Метод сращиваемых асимптотических разложений в теории нормального распространения пламени

В теории нормального распространения пламени, основные положения которой были сформулированы в работах [30, 31] и изложены в первой главе, была впервые указана важная роль характерного малого параметра задачи — отношения температуры горения к температуре активации. Из-за малости этого параметра пламя разбивается на две характерные зоны, в каждой из которых можно по-своему упрощать исходные уравнения. Выявленная асимптотическая природа решения уравнений теории горения позволяет применять в теории горения асимптотические методы, в частности метод сращиваемых асимптотических разложений.

В рамках общей идеи отыскания упрощенных решений, справедливых в различных областях изменения независимых переменных и их «сращивания», в настоящее время разработана стандартная процедура построения приближенного решения многих задач теории горения в виде асимптотических разложений по тому или иному малому параметру. Достаточно подробное изложение метода и соответствующая библиография даны в главе 5, здесь же мы используем его для получения асимптотической формулы для скорости пламени в случае отсутствия подобия полей температуры и концентрации. Такое исследование было выполнено Бушем (W. B. Bush) и Фенделлом (F. E. Fendell) [38], а затем обобщено В. С. Берманом и Ю. С. Рязанцевым [39] на случай коэффициентов диффузии и теплопроводности, зависящих от температуры и концентрации реагирующего вещества. Здесь будем учитывать, кроме того, зависимость теплоемкости от температуры.

В пренебрежении термодиффузией исходная система уравнений и граничные условия имеют вид (1. 37)—(1. 39). Будем анализировать эквивалентную систему уравнений, используя вместо уравнения диффузии интеграл (1. 40). Перейдем к независимой переменной $z=(H-H_0)/(H_b-H_0)$ и новой функции — безразмерному полному потоку тепла, отсчитываемому от его значения в исходной смеси

$$p=\left[\rho u(H-H_0)-\frac{\lambda}{c}\frac{dH}{dx}\right]\Big/m(H_b-H_0). \qquad (3.31)$$

С учетом термодинамического соотношения $H_b-H_0=Qa_0$, придем к системе уравнений

$$m^2(p-z)\frac{dp}{dz}=\frac{1}{a_0}\frac{\lambda}{c}W, \qquad (3.32)$$

$$\mathrm{Le}(z,\ a)(p-z)\frac{d}{dz}\frac{a}{a_0}=1-p-\frac{a}{a_0} \qquad (3.33)$$

с граничными условиями

$$z=0,\quad p=0,\quad a=a_0,\qquad z=1,\quad p=1,\quad a=0. \qquad (3.34)$$

Вводя малый параметр $\varepsilon=RT_b/E$, запишем скорость реакции (3. 14) в виде

$$W=k_0\rho^n a^n e^{-\frac{E}{RT}}=k_0\rho^n a^n\exp\left(-\frac{E}{RT_b}\frac{T_0+\int\limits_{H_0}^{H_b}dH/c(H)}{T_0+\int\limits_{H_0}^{H}dH/c(H)}\right)=$$

$$=k_0\rho^n a^n\exp\left(-\frac{1}{\varepsilon}\frac{\sigma+\int\limits_0^1 dz/c(z)}{\sigma+\int\limits_0^z dz/c(z)}\right)=k_0\rho^n a^n e^{-1/\varepsilon}\times$$

$$\times\exp\left(-\frac{1}{\varepsilon}\frac{\int\limits_z^1 dz/c(z)}{\sigma+\int\limits_0^z dz/c(z)}\right)\qquad\left(\sigma=\frac{T_0}{H_b-H_0}\right). \qquad (3.35)$$

Все проводимые ниже рассуждения применимы не только для функции аррениусовского типа (3. 35), но и для любой другой, обладающей тем свойством, что при изменении величины z от 0 до 1 она пренебрежимо мала, а в узком интервале $(1-\varepsilon,\ 1)$ принимает очень большие значения. Таким свойством обладает, в частности, аррениусовская функция. Это свойство сохраняется и после применения к ней преобразования Д. А. Франк-Каменецкого. Им обладает также приближенное представление функции тепловыделения в виде прямоугольника с температурой воспламенения $z=1-\varepsilon$ и высотой $\sim 1/\varepsilon$, используемое в ряде работ, и другие. Построим асимптотическое решение задачи, считая, что $\varepsilon\to 0$. Тогда в области, примыкающей к точке $z=0$ и простирающейся почти до $z=1$, скорость реакции экспоненциально мала ($\sim\exp(-1/\varepsilon)$) и ею можно пренебречь. В этой, так называемой внешней области решения уравнение (3. 32) приобретает более простой вид

$$(p-z)\frac{dp}{dz}=0. \qquad (3.36)$$

Поскольку величина $p-z$, имеющая смысл кондуктивного потока тепла, не может обращаться в нуль тождественно при всех z, отвечающих внешней области, то полный тепловой поток является постоянным ($dp/dz=0$) и равным нулю в силу граничного условия при $z=0$:

$$p=0, \quad 0 \leqslant z < 1. \tag{3.37}$$

Используя выражение для полного потока тепла (3.31), получим из (3.37) распределение температуры по пространству

$$x + C_1 = \frac{1}{m} \int \frac{\lambda}{c} \frac{dz}{z} \quad (C_1 - \mathrm{const}), \tag{3.38}$$

т. е. по существу михельсоновское решение, обобщенное на переменные λ и c. Напомним, что при постоянных λ и c оно имеет простой вид

$$T - T_0 = (T_b - T_0) \exp m \frac{c}{\lambda} (x + C_1). \tag{3.39}$$

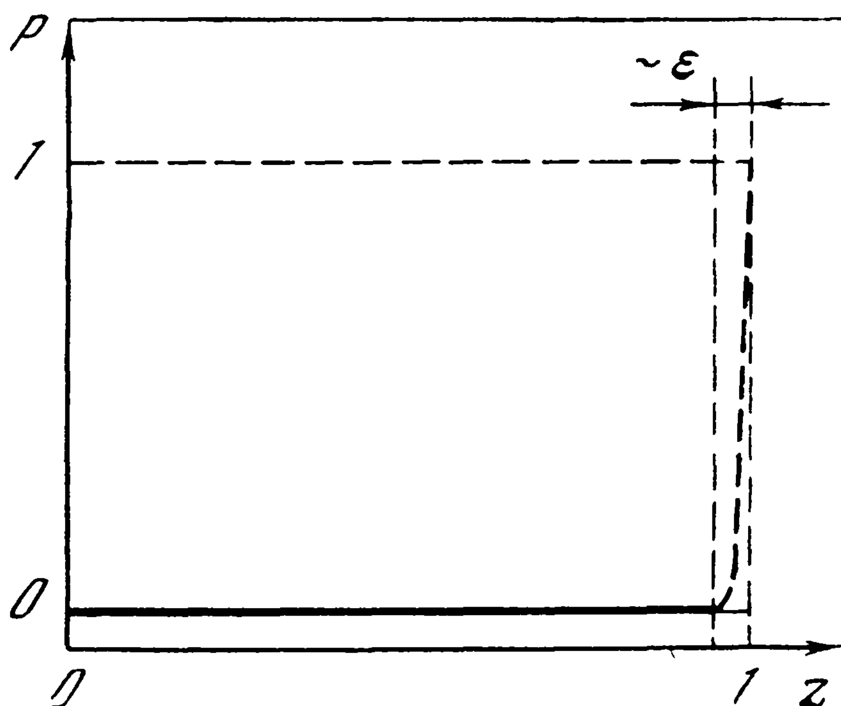


Рис. 4.8

Внешнее и внутреннее (внутри зоны реакции) решение для полного потока тепла

Решение (3.37) не удовлетворяет правому граничному условию $p=1$ при $z=1$. Чтобы ему удовлетворить, необходимо построить так называемое погранслойное внутреннее решение (эта терминология применяется в гидродинамике течения вязкой жидкости) вблизи точки $z=1$ (пунктир на рис. 4.8), которое определяет структуру зоны химической реакции и описывает изменение полного потока тепла в этой зоне вследствие тепловыделения от химической реакции. Для этого введем внутреннюю переменную

$$z_* = (1-z)/\varepsilon, \tag{3.40}$$

«растягивающую» зону химической реакции, и оценим порядок разных членов уравнений (3.32) и (3.33) во внутренней области:

$$-m^2 (p - 1 + \varepsilon z_*) \frac{1}{\varepsilon} \frac{dp}{dz_*} = K(1 - \varepsilon z_*, a) \left(\frac{a}{a_0}\right)^n \times$$
$$\times \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon} \frac{\sigma + \int\limits_0^1 dz/c(z)}{\sigma + \int\limits_0^{1-\varepsilon z_*} dz/c(z)} \right) \tag{3.41}$$

$$\left(K(z, a) = \frac{\lambda}{c} k_0 \rho^n a_0^{n-1}\right),$$

$$-\mathrm{Le}(1 - \varepsilon z_*, a)(p - 1 + \varepsilon z_*) \frac{1}{\varepsilon} \frac{d(a/a_0)}{dz_*} = 1 - p - \frac{a}{a_0}. \tag{3.42}$$

Будем искать решение задачи во внешней и внутренней областях в виде асимптотических разложений по малому параметру

$$p(z) = F_p^{(0)}(z) G_p^{(0)}(\varepsilon) + \ldots, \quad a(z) = F_a^{(0)}(z) G_a^{(0)}(\varepsilon) + \ldots, \tag{3.43}$$

$$p(z_*) = f_p^{(0)}(z) g_p^{(0)}(\varepsilon) + \ldots, \quad a(z_*) =$$
$$= f_a^{(0)}(z_*) g_a^{(0)}(\varepsilon) + f_a^{(1)}(z_*) g_a^{(1)}(\varepsilon) + \ldots \tag{3.44}$$

Для собственного числа задачи также используем разложение по ε:

$$m = \mu^{(0)} G_m^{(0)}(\varepsilon) + \ldots, \tag{3.45}$$

действительное для всей области определения задачи. В (3.43)—(3.45) выписаны только те члены асимптотических рядов, которые понадобятся для определения нулевого члена в асимптотическом разложении для скорости горения. Функции $g^{(i)}(\varepsilon)$, $G^{(i)}(\varepsilon)$ должны быть найдены подстановкой (3.43)—(3.45) в основные уравнения и граничные условия.

Подставив разложения решений во внешней области в полученное уже решение (3.37), граничные условия при $z=0$ и уравнение (3.33), получим

$$F_p^{(0)}(z) \equiv 0, \qquad G_a^{(0)}(\varepsilon) = 1, \qquad F_a^{(0)}(0) = a_0, \tag{3.46}$$

$$\frac{dF_a^{(0)}}{dz} = \frac{F_a^{(0)} - a_0}{z \operatorname{Le}(z, F_a^{(0)})}. \tag{3.47}$$

Граничные условия на «горячей» границе удовлетворяются, если

$$f_p^{(0)}(0) = 1, \qquad g_p^{(0)}(\varepsilon) = 1, \tag{3.48}$$

$$f_a^{(0)}(0) = 0, \qquad f_a^{(1)}(0) = 0. \tag{3.49}$$

Решения во внешней и внутренней областях должны быть согласованы между собой с помощью соответствующего предельного перехода (принцип сращивания [40]). Именно предел внутреннего решения при $z_* \to \infty$ должен совпадать с внешним решением, в котором совершен переход от внешней переменной z к внутренней z_*. Наоборот, предел внешнего решения при $z \to 1$ равен внутреннему решению, записанному через внешнюю переменную z.

Применительно к функции p принцип сращивания дает

$$\lim_{z_* \to \infty} f_p^{(0)}(z_*) = 0. \tag{3.50}$$

С помощью принципа сращивания можно установить функции, по которым производится разложение внутреннего решения и для функции a. Представим с учетом уравнения (3.47) одночленное разложение внешнего решения $F_a^{(0)}(z)$ при $z \to 1$ как функцию внутренней переменной z_*:

$$F_a^{(0)}(z) = F_a^{(0)}(1) - \varepsilon z_* \frac{a_0 - F_a^{(0)}(1)}{\operatorname{Le}_b} + \ldots \tag{3.51}$$

(Le_b — значение Льюиса в продуктах сгорания).

Из условий сращивания разложения (3.51) с внутренним решением следует

$$g_a^{(0)}(\varepsilon) = 1, \qquad g_a^{(1)}(\varepsilon) = \varepsilon. \tag{3.52}$$

Окончательно внутреннее решение можно записать в виде

$$p = f_p^{(0)}(z_*) + \ldots, \tag{3.53}$$

$$a = f_a^{(0)}(z_*) + \varepsilon f_a^{(1)}(z_*) + \ldots \tag{3.54}$$

Подставим разложения (3.53), (3.54) в уравнение (3.42). С учетом граничных условий (3.49) получим, удерживая члены нулевого порядка по ε,

$$\frac{df_a^{(0)}}{dz_*} = 0, \qquad f_a^{(0)}(z_*) = 0, \tag{3.55}$$

в следующем приближении:

$$\frac{df_a^{(1)}}{dz_*} = \frac{a_0}{\operatorname{Le}_b}, \qquad f_a^{(1)}(z_*) = \frac{a_0}{\operatorname{Le}_b} z_*. \tag{3.56}$$

Таким образом,

$$a(z_*) = \varepsilon \frac{a_0}{\mathrm{Le}_b} z_*, \qquad (3.57)$$

т. е. концентрация реагирующего вещества в зоне реакции имеет первый порядок ε и стремится к нулю с уменьшением этого малого параметра задачи.

Подставляя представления (3. 45), (3. 53), (3. 57) в неиспользованное пока уравнение (3. 41) с точностью до малых более высокого порядка по ε, получим

$$\mu^{(0)^2} G_m^{(0)^2} (f_p^{(0)} - 1) \frac{1}{\varepsilon} \frac{df_p^{(0)}}{dz_*} = K_b \varepsilon^n \frac{z_*^n}{\mathrm{Le}_b^n} e^{-1/\varepsilon} \exp - \left[\frac{z_*}{c(1)\left(\sigma + \int\limits_0^1 dz/c(z)\right)} \right]. \qquad (3.58)$$

Здесь K_b — значение K в зоне реакции.

Поскольку, как уже отмечалось выше, полный тепловой поток в зоне реакции должен измениться на конечную величину, то члены с ε в уравнении (3. 58) должны быть полностью скомпенсированы. Это возможно, если

$$G_m^{(0)} = \varepsilon^{1/2(n+1)} e^{-1/2\varepsilon}; \qquad (3.59)$$

тогда уравнение (3. 58) примет вид

$$\mu^{(0)^2} (f_p^{(0)} - 1) \frac{df_p^{(0)}}{dz_*} = K_b \frac{z_*^n}{\mathrm{Le}_b^n} \exp\left(- \frac{z_*}{c(1)\left(\sigma + \int\limits_0^1 dz/c(z)\right)} \right). \qquad (3.60)$$

Интегрирование (3. 60) с условием $f_p^{(0)}(0) = 1$ дает

$$(f_p^{(0)} - 1)^2 = 2K_b \left[c_b \left(\sigma + \int\limits_0^1 \frac{dz}{c(z)} \right) \right]^{n+1} \times$$

$$\times \frac{1}{\mu^{(0)^2} \mathrm{Le}_b^n} \int\limits_0^{z_*/c_b \left(\sigma + \int_0^1 dz/c(z)\right)} y^n e^{-y} dy. \qquad (3.61)$$

Используя условие сращивания (3. 50), получим из (3. 61)

$$\mu^{(0)^2} = \frac{2}{\mathrm{Le}_b^n} K_b \left[c_b \left(\sigma + \int\limits_0^1 \frac{dz}{c(z)} \right) \right]^{n+1} \Gamma(n+1) \qquad (3.62)$$

или в размерных переменных с учетом (3. 59)

$$(\rho u)^2 = \left(\frac{\lambda}{\rho D c}\right)_b^n 2 \left(\frac{\lambda}{c}\right)_b \frac{Q}{H_b - H_0} k_0 \rho_b^n a_0^n \left[\frac{c_b R T_b}{E(H_b - H_0)} \left(T_0 + \int\limits_{H_0}^{H_b} \frac{dH}{c(H)} \right) \right]^{n+1} \times$$

$$\times e^{-E/RT_b} \Gamma(n+1). \qquad (3.63)$$

В случае постоянной, не зависящей от температуры теплоемкости, получим формулу

$$(\rho u)^2 = 2 \left(\frac{\lambda}{\rho D c}\right)_b^n \frac{\lambda_b}{c} k_0 \rho_b^n a_0^{n-1} e^{-E/RT_b} \frac{\Gamma(n+1)}{\chi^{n+1}}, \qquad (3.64)$$

которая при Le=1 совпадает с полученной ранее формулой (3. 23). Зависимость скорости пламени от числа Льюиса совпадает с указанной Л. Д. Ландау.

Отметим, что при выделении в асимптотическом анализе членов уравнения, имеющих низший порядок по ε, из рассмотрения выпали члены, которые описывают конвективный перенос вещества и тепла. Асимптотический анализ согласуется, таким образом, с методом, использованным в работах [30, 31].

В пренебрежении конвективными потоками в зоне реакции существует подобие распределений температуры и концентрации при любых значениях числа Льюиса. Действительно, в этом случае уравнения (1. 37), (1. 38) имеют вид

$$\frac{d}{dx}\frac{\lambda}{c}\frac{dH}{dx}+QW(a,\ H)=0,\qquad \frac{d}{dx}\rho D\frac{da}{dx}-W(a,\ H)=0. \tag{3. 65}$$

Исключая из этих уравнений функцию $W(a,\ H)$, получим

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{\lambda}{c}\frac{dH}{dx}+Q\rho D\frac{da}{dx}\right)=0, \tag{3. 66}$$

так что с учетом граничных условий в продуктах сгорания ($dH/dx=0$, $da/dx=0$ при $x=+\infty$) имеем в зоне реакции

$$\mathrm{Le}\frac{da}{dH}=-\frac{a_0}{H_b-H_0}. \tag{3. 67}$$

Поскольку зона реакции узкая, то можно считать, что в ней Le=const и тогда из (3. 67) следует линейная связь концентрации и температуры в зоне реакции. Соотношение подобия (3. 67) может быть распространено также на случай любого количества веществ, принимающих участие в химической реакции (см. ниже формулу (1. 50) главы 5).

Процедуру, использованную для отыскания нулевого члена асимптотического разложения скорости горения, можно применить для получения членов более высокого порядка. В работе [39] был получен второй член разложения для скорости горения.

§ 4. Спектр скоростей распространения пламени при скорости реакции, исчезающей в начальном состоянии. Распространение цепных изотермических пламен

Перейдем теперь к анализу вопроса о существовании и единственности решения задачи о волновом распространении химической реакции в том случае, когда источник обращается в нуль точно в начальном состоянии, т. е. $\varphi(z)=0$ при $z=0$, но $\varphi(z)\neq 0$ при $0<z<1$. В отличие от ситуации, рассмотренной в § 3, здесь отсутствует отрезок, примыкающий к точке $z=0$, на котором $\varphi(z)\equiv 0$.

Задача А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова

Функция $\varphi(z)$ обладает указанным свойством в частном случае цепной химической реакции с линейным разветвлением, протекающей в смеси, которая находится при температуре выше критической, так что $f>g$ (см. формулу (2. 1) главы 1). В отсутствие диффузии уравнение, описывающ разветвление активных центров, имеет вид $\partial n/\partial t=\mathrm{const}\cdot n$, const $>$

Для того чтобы в такой смеси был возможен режим протекания реакции в виде распространяющейся волны, необходимо полностью исключить из рассмотрения первичное (спонтанное, а не цепное) зарождение активных центров, т. е. потребовать строгого обращения в нуль скорости химической реакции в исходной смеси. Часто реакции в таких смесях протекают с малым разогревом, и температуру поэтому можно считать постоянной. Имея в виду указанную ситуацию, мы будем в дальнейшем случай $\varphi=0$, $d\varphi/dz\neq0$ при $z=0$ называть кратко — цепным изотермическим пламенем, что нашло отражение и в заголовке этого параграфа.

Еще в 1937 г. А. Н. Колмогоров, И. Г. Петровский, Н. С. Пискунов [41] * в связи с биологической проблемой о распространении вида исследовали задачу, которая математически формулируется так же, как и задача об изотермическом цепном пламени. Работа [41] была первой работой, в которой было установлено существование решения и проведено строгое математическое исследование задачи о волне химической реакции, распространяющейся с постоянной скоростью.

Предположим, что исходная смесь состоит из вещества В, концентрация которого равна b_0. Скорость реакции в исходной смеси равна нулю, однако когда в нее начинает поступать за счет диффузии вещество А, образующееся во фронте волны реакции, то развивается цепная автокаталитическая реакция



$$A+B\rightarrow 2A\quad (k'),\tag{4. 1}$$

в которой вместо одной частицы вещества А, вступившей в реакцию, образуются две новые. При равенстве коэффициентов диффузии веществ А и В их суммарная концентрация $a+b$ остается неизменной по пространству, поскольку вместо одной прореагировавшей частицы вещества В образуется одна частица вещества А. Поэтому

$$a+b=\text{const}=b_0.\tag{4. 2}$$

Скорость образования вещества А в реакции (4. 1) описывается с учетом (4. 2) кинетическим уравнением

$$-\frac{da}{dt}=k'ab=k'a\,(b_0-a)=k\alpha\,(1-\alpha)=b_0F\,(\alpha)\tag{4. 3}$$

$$(k=kb_0^2,\quad \alpha=a/b_0),$$

где α — относительная концентрация вещества А, меняющаяся от значения $\alpha=0$ в исходной смеси до значения $\alpha=1$ позади фронта реакции.

Рассмотрим уравнение диффузии реагента, отвечающее стационарному распространению волны химического превращения, бегущей справа налево с постоянной скоростью u_n:

$$u_n\frac{da}{dx}=D\frac{d^2a}{dx^2}+F\,(\alpha).\tag{4. 4}$$

Дальнейшее исследование проведем для функции $F\,(\alpha)$ более общего вида, чем в (4. 3), предполагая, что скорость реакции $F\,(\alpha)$ — непрерывная и нужное число раз дифференцируемая функция, которая обращается в нуль на концах отрезка интегрирования задачи

$$F\,(0)=F\,(1)=0,\tag{4. 5}$$

* См. сноску на странице 105.

строго положительна внутри этого отрезка

$$F(\alpha) > 0, \qquad 0<\alpha<1 \tag{4. 6}$$

и имеет максимальную производную* в точке $\alpha=0$

$$0<F'(\alpha)<F'(0) \qquad (0<\alpha\leqslant 1). \tag{4. 7}$$

Целью исследования является определение условий, при которых уравнение (4. 4) имеет решение, удовлетворяющее условиям

$$x=-\infty,\ \alpha=0;\quad x=+\infty,\quad \alpha=1. \tag{4. 8}$$

Подчеркнем существенное отличие в постановке задачи об изотермическом распространении цепного пламени и о тепловом распространении пламени. При тепловом распространении исходная горючая смесь находится в устойчивом состоянии, небольшое изменение начальной температуры не приводит к изменению характера решения — сохраняется режим пламени с постоянной скоростью горения. Рассматриваемое здесь цепное превращение такой устойчивостью не обладает, небольшое введение активных центров в исходное вещество вызовет лавинообразный процесс химического превращения.

Введем переменную $y=d\alpha/dx$ и обозначим $u_n/D=m$, $\varphi(\alpha)=F(\alpha)/D$. Тогда задача сведется к уравнению вида (1. 33)

$$\frac{dy}{d\alpha}=\frac{my-\varphi(\alpha)}{y}, \tag{4. 9}$$

$$\varphi(0)=\varphi(1)=0,\ \varphi(\alpha) > 0\ (0<\alpha<1),\ \varphi'(0) > \varphi'(\alpha)\ (0<\alpha\leqslant 1) \tag{4. 10}$$

с условиями

$$\alpha=0,\quad y=0,\qquad \alpha=1,\quad y=0. \tag{4. 11}$$

Формально задача (4. 9)—(4. 11) отличается от задачи (1. 33), (1. 36), описывающей тепловое распространение пламени, тем, что функция скорости химической реакции имеет иной вид. Она не обладает резким максимумом в области, где заканчивается химическое превращение, и не равна нулю в некотором интервале температур, прилежащем к начальной температуре, а начинает сразу увеличиваться при отклонении концентрации активных центров от нулевого значения (см. рис. 4.9, кривая *1*).

Для того чтобы существовало решение задачи, нужно доказать, что на плоскости (α, y) имеются интегральные кривые, которые проходят через точки $\alpha=0$, $y=0$ и $\alpha=1$, $y=0$.

Каждая из этих точек является особой точкой дифференциального уравнения. Интегральная кривая должна приближаться к каждой из этих точек, не пересекая прямых $\alpha=0$ и $\alpha=1$ (концентрация активных центров не может быть отрицательной и не может превышать концентрацию всех частиц, так как это соответствует $b<0$), и, следовательно, не закручиваясь. Чтобы такие кривые существовали, характеристическое уравнение для каждой из этих точек должно иметь действительные корни.

* Недавно в работе [15] на примере нескольких модельных зависимостей $F(\alpha)$ было показано численными расчетами, что выводы, изложенные в этом параграфе, остаются справедливыми и при нарушении условия (4.7). В частности, сохраняется выражение для границы спектра скоростей. Однако общая формулировка условия на F', при котором эти выводы сохраняют силу, в настоящее время отсутствует.

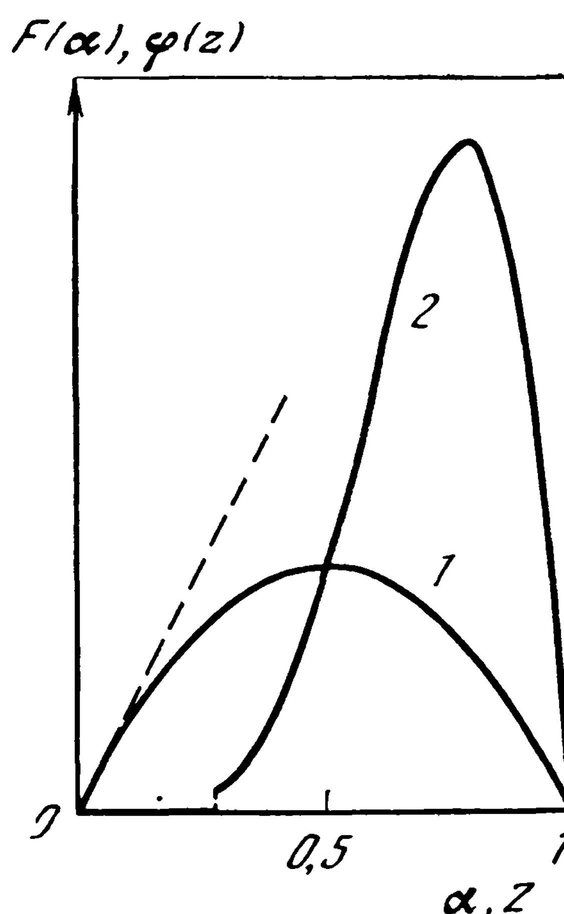


Рис. 4.9

Зависимость скорости химической реакции в пламени от относительной концентрации реагента

Кривая 1 — $F(\alpha)$ — относится к цепному изотермическому распространению пламени; при $\alpha=0$ (свежая смесь) она обращается в нуль, но имеет максимальную производную во всей области определения. Кривая 2 — $\varphi(z)$ — соответствует случаю теплового распространения пламени с «обрезанием», вблизи окончания химического превращения она имеет острый максимум

Записывая функцию $\varphi(\alpha)$ вблизи точки $\alpha=0$, $y=0$ в виде

$$\varphi(\alpha)=\varphi'(0)\,\alpha+o(\alpha), \tag{4.12}$$

получим характеристическое уравнение для этой точки ($y=s\alpha$)

$$s^2-ms+\varphi'(0)=0, \tag{4.13}$$

которое имеет действительные корни, если

$$m^2\geqslant 4\varphi'(0) \quad \text{или} \quad u_n^2\geqslant 4DF'(0). \tag{4.14}$$

Поскольку корни уравнения (4. 13) имеют одинаковый знак, то точка (0, 0) является узлом. Все интегральные кривые, попадающие в достаточно малую окрестность этой точки, проходят через нее.

Докажем, что при выполнении условия (4. 14) существуют решения поставленной задачи. Для этого исследуем вторую особую точку и поведение интегральных кривых во всей области изменения α.

Чтобы получить характеристическое уравнение в точке $\alpha=1$, $y=0$, сделаем замену $\alpha_1=1-\alpha$. Тогда уравнение (4. 9) примет вид

$$\frac{dy}{d\alpha_1}=\frac{-my+\varphi_1(\alpha_1)}{y} \qquad (\varphi_1(\alpha_1)=\varphi(1-\alpha_1)). \tag{4.15}$$

Заметим, что $\varphi'(1)\leqslant 0$, $\varphi_1'(0)=-\varphi'(1)=A\geqslant 0$ и в окрестности особой точки $\alpha=1$, $y=0$ можно записать $\varphi_1(\alpha_1)=A\alpha_1+o(\alpha_1)$. Характеристическое уравнение, соответствующее (4. 15),

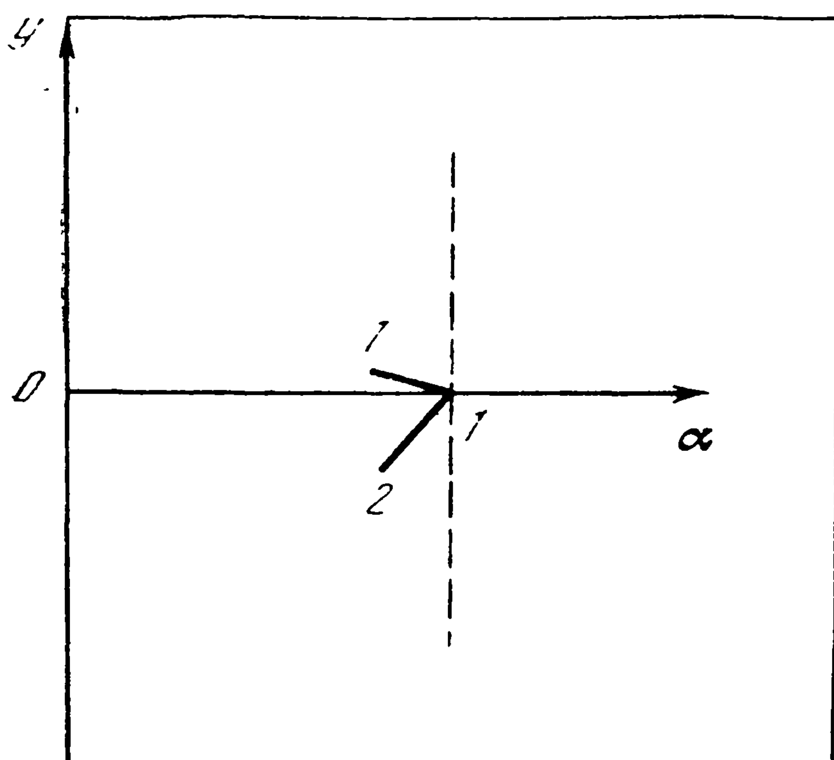
$$s^2+ms-A=0 \tag{4.16}$$

имеет действительные корни, так как $m^2>-4A$.

При $A>0$ уравнение (4. 16) имеет корни различных знаков, т. е. точка (1, 0) является седлом. Через нее проходит только две интегральные кривые по строго определенным направлениям — сепаратриссам. Их уравнения вблизи точки (1, 0) имеют вид

$$y=-\frac{m}{2}\left[1-\sqrt{1-\frac{4\varphi'(1)}{m^2}}\right](1-\alpha),$$

$$y=-\frac{m}{2}\left[1+\sqrt{1-\frac{4\varphi'(1)}{m^2}}\right](1-\alpha). \tag{4.17}$$



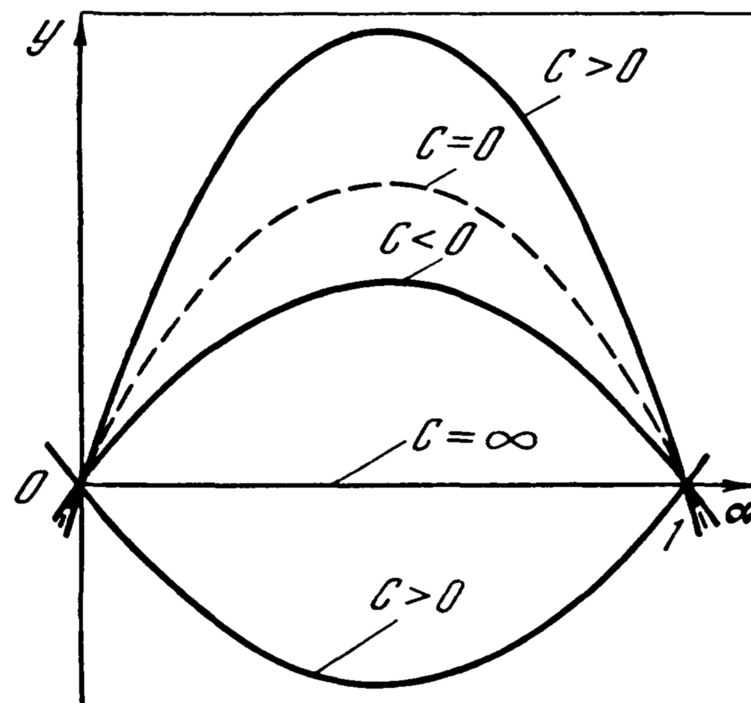


Рис. 4.10

Расположение интегральных кривых вблизи точки $\alpha=1$, $y=0$

Рис. 4.11

Семейство изоклин уравнения (4. 9), $C=dy/d\alpha$

Таким образом, в каждом из углов, образованных пересечением прямых $\alpha=1$, $y=0$, находится только одна интегральная кривая уравнения (4. 9), проходящая через точку $\alpha=1$, $y=0$. Их расположение показано на рис. 4.10. Кривая *2* пересекает ось y ниже начала координат, так как из основного уравнения (4. 9) следует, что $dy/d\alpha > 0$ в той части полосы, заключенной между $\alpha=0$ и $\alpha=1$, которая лежит ниже оси α. Поэтому кривую *2* нужно исключить из рассмотрения.

Исследуем поведение кривой *1**. Докажем, что она пересекает ось y в начале координат.

Рассмотрим изоклины уравнения (4. 9). Семейство этих линий, описываемых уравнением

$$y=\frac{\varphi(\alpha)}{m-C}, \tag{4.18}$$

где C — значение производной $dy/d\alpha$ в точке (α, y), представлено на рис. 4.11. Рядом с каждой кривой указано соответствующее ей значение C. Кривая, отвечающая $C=0$, проведена пунктирной линией. Изоклины, отвечающие $C>0$, расположены выше этой кривой и по мере приближения величины C к m стремятся к прямым $\alpha=0$ и $\alpha=1$. В области, заключенной между кривой $C=0$ и осью абсцисс, $C<0$, причем при $C\to-\infty$ изоклины прижимаются к оси абсцисс. Ниже оси α $C>0$; при изменении C от $+\infty$ до m минимальное значение изоклины меняется от 0 до $-\infty$.

Теперь ясно, что интегральная кривая *1* (рис. 4.10) не может пересекать ось y ниже начала координат. Действительно, кривая *1* в этом случае должна пересечь ось α. Так как $dy/d\alpha=-\infty$ на верхней стороне этой оси и $dy/d\alpha=+\infty$ на нижней, то выпуклость интегральной кривой в точке ее пересечения с осью α должна быть обращена к прямой $\alpha=1$. Поэтому, чтобы эта кривая попала в точку (1, 0), необходимо, чтобы $dy/d\alpha$ обращалась

* Отметим здесь, что если $A=0$, то существует, по крайней мере, одна интегральная кривая вида *1*, приближающаяся к точке (1, 0) по некоторому определенному направлению, угловой коэффициент которого отрицателен.

в бесконечность выше оси α, что невозможно (см. основное уравнение (4. 9)). По этой же причине интегральная кривая *1* не может пересечь прямую $\alpha=1$ выше оси α.

Покажем теперь, что интегральная кривая *1* не может пересекать ось y выше начала координат. Для этого достаточно показать, что существует такая полупрямая, проходящая через начало координат в первом координатном углу, которую не пересекает ни одна из интегральных кривых, пересекающих ось y в ее положительной части. Дифференцируя уравнение семейства изоклин (4. 18), получим

$$\left(\frac{dy}{d\alpha}\right)_{\alpha=0}=\frac{\varphi'(0)}{m-C}. \tag{4.19}$$

Определим C так, чтобы $(dy/d\alpha)_{\alpha=0}=C$. Тогда

$$\frac{\varphi'(0)}{m-C}=C \tag{4.20}$$

и

$$C={}^1/_2\, m(1\pm\sqrt{1-(4\varphi'(0)/m^2)}). \tag{4.21}$$

Так как мы предполагаем выполнение неравенства (4. 14), то оба значения C действительны и положительны. Обозначим одно из них через C_0 и проведем прямую

$$y=C_0\alpha. \tag{4.22}$$

Для всех точек полосы между прямыми $\alpha=0$ и $\alpha=1$, которые лежат выше этой прямой или даже на самой прямой (за исключением начала координат):

$$\frac{dy}{d\alpha}\geqslant C_0 \tag{4.23}$$

(см. (4. 9) и рис. 4.11, на котором изображено семейство изоклин). Поэтому ни одна интегральная кривая, проходящая через какую-нибудь точку оси y, лежащую выше начала координат, никогда не пересекает часть прямой (4. 22), расположенную выше оси α.

Итак, приходим к выводу, что интегральная кривая *1* рис. 4.11 проходит через начало координат.

Покажем, что существует только одна интегральная кривая такого типа (это доказательство необходимо только в случае $A=0$). Действительно, кривая *1* проходит через начало координат. С другой стороны, из основного уравнения (4. 9) следует, что при $y>0$ и неизменном α производная $dy/d\alpha$ увеличивается с ростом y. Отсюда следует, что две интегральные кривые, выходящие из начала координат, не могут пройти через точку (1, 0).

Докажем теперь, что кривой *1* соответствует решение уравнения, удовлетворяющее поставленным вначале условиям. Заметим прежде всего, что всякий перпендикуляр к оси α пересекает интегральную кривую *1* только в одной точке, иначе выше оси α $dy/d\alpha$ обращалось бы в ∞. Поэтому вдоль этой кривой y есть однозначная функция α: $y=f(\alpha)$. Вспомним еще, что кривая *1* пересекает ось в точке (1, 0) под углом, тангенс которого отрицателен, а в начале координат — под углом, тангенс которого положителен. Поэтому при малых значениях α

$$y=k_1\alpha+o(\alpha), \tag{4.24}$$

а. при малых $(1-\alpha)$

$$y=k_2(1-\alpha)+o(1-\alpha), \tag{4. 25}$$

где k_1 и k_2 положительны.

Так как $y=d\alpha/dx$, то

$$x-x_0=\int\limits_{\infty}^{\alpha}\frac{d\alpha}{y(\alpha)}, \qquad 0<\alpha<1. \tag{4. 26}$$

В силу соотношений (4. 24) и (4. 25) отсюда следует, что при $\alpha\to 0$ $x\to -\infty$, а при $\alpha\to 1$ $x\to +\infty$, что и требовалось доказать.

Таким образом, при выполнении условия (4. 14) существует решение поставленной задачи. Возможным оказывается непрерывный спектр собственных значений задачи — скоростей распространения пламени, ограниченный снизу. Граница спектра определяется производной от функции, описывающей скорость химической реакции, при начальной концентрации.

Дадим наглядную физическую интерпретацию «распространения» со скоростью, превышающей минимальную (т. е. превышающей нижнюю границу спектра). Слово «распространение» взято в кавычки, что подчеркивает ироническое отношение к лишним, формально найденным решениям.

Неединственность решения обусловлена тем, что, хотя функция скорости реакции обращается в нуль точно при $\alpha=0$, сколько угодно малое инициирующее воздействие активных центров приведет к началу реакции в исходной смеси. В § 2 мы видели, что достаточно задать $\varphi(\alpha)=0$ при $\alpha>0$ или $\varphi'(0)<0$ (см. формулы (2. 3), (2. 17)), чтобы решение стало единственным.

В рассматриваемой системе с $\varphi'(0)>0$ возможно решение, имеющее волновой характер и описывающее «распространение» реакции без диффузии, т. е. без какого-либо влияния соседних слоев газа друг на друга.

В самом деле, уравнение

$$u_n\frac{d\alpha}{dx'}=F(\alpha) \tag{4. 27}$$

имеет решение

$$x'=u_n\int\frac{d\alpha}{F(\alpha)}, \tag{4. 28}$$

которое дает «распространяющуюся» с постоянной скоростью волну (при $F(\alpha)>0$). В частности, для $F(\alpha)=k\alpha(1-\alpha)$ получим

$$x'=\frac{u_n}{k}\int\frac{d\alpha}{\alpha(1-\alpha)}=\frac{u_n}{k}\ln\frac{\alpha}{1-\alpha} \tag{4. 29}$$

или

$$\alpha=\frac{1}{1+e^{-kx'/u_n}}=\frac{1}{1+e^{-k(x+u_nt)/u_n}}. \tag{4. 30}$$

Асимптотика $\alpha\to 0$ при $x'\to -\infty$ и $\alpha\to 1$ при $x'\to +\infty$ следует непосредственно из (4. 30).

Причина «распространения» ясна: рассматривается химическая реакция в веществе, у которого период индукции стремится к бесконечности при стремлении к нулю начальной концентрации вещества А, т. е. при $\alpha\to 0$. В этом случае можно подобрать начальное распределение $\alpha(x)$ при $t=0$ таким

образом, чтобы период индукции линейно зависел от координаты: $\tau_i = \gamma x$; тогда γ^{-1} есть скорость «распространения» волны реакции. Чем более растянутым и плавным является начальное распределение (меньше γ), тем больше скорость «распространения». Рассматривая нестационарную задачу, авторы работы [41] показали, что при начальном задании $a \equiv 0$ при $x < x_0$ и положительном $a(x)$ при $x \geqslant x_0$ с течением времени устанавливается единственный истинный режим распространения с $a = f(x + u_n t)$ и единственно возможным значением скорости $u_n = 2\sqrt{DF'(0)} = 2\sqrt{Dk}$. Обратим внимание на более строгое начальное условие $a \equiv 0$, $x < x_0$ по сравнению с обычным $a \to 0$, $x \to -\infty$; постановка нестационарной задачи с таким, более строгим начальным условием оказывается достаточной для того, чтобы исключить аномальный континуум решений с $u_n > 2\sqrt{Dk}$.

Этот результат можно интерпретировать также с точки зрения устойчивости возможных решений стационарной задачи (4. 4), (4. 8). Для того чтобы судить о том, какое из них реализуется в действительности, необходимо провести дополнительное исследование каждого «волнового» режима на устойчивость к возможным и всегда имеющимся в действительности возмущениям или же исследовать процесс выхода решения на режим волнового распространения с постоянной скоростью, если в начальный момент времени задано некоторое распределение реагирующего вещества, при котором может развиваться химическая реакция. Исследование работы [41] показывает, что из всего спектра скоростей устойчивому режиму распространения отвечает лишь одно значение при знаке равенства в формулах (4. 14). Устойчивая скорость распространения определяется локальным свойством функции скорости химического превращения в точке $a = 0$ и в определенных пределах совершенно не зависит от остальных локальных и интегральных характеристик химического превращения. Подчеркнем еще раз отличие от теории теплового распространения пламени, в которой функция тепловыделения имеет иной вид, — для нее не справедливы ограничения (4. 5)—(4. 7), а скорость распространения пламени иначе связана с функцией тепловыделения: при больших энергиях активации u_n определяется интегралом от функции тепловыделения и не зависит от локальных свойств.

Сводка результатов исследования существования и единственности решения задачи о скорости распространения пламени

В заключение параграфа резюмируем основные результаты, полученные при исследовании существования и единственности решения задачи о скорости нормального распространения пламени.

Наиболее полно исследован случай, когда задача сводится к одному уравнению и граничным условиям вида

$$\frac{d^2 v}{d\xi^2} - u_n \frac{dv}{d\xi} + F(v) = 0, \tag{4.31}$$

$$\xi = -\infty, \quad v = 0, \quad \xi = +\infty, \quad v = 1.$$

Задача (4. 31) эквивалентна задаче

$$\frac{dy}{dv} = u_n - \frac{F(v)}{y} \qquad \left(y = \frac{dv}{d\xi}\right), \tag{4.32}$$

$$v = 0, \; y = 0, \qquad v = 1, \quad y = 0.$$

Сведение стационарной системы уравнений теории нормального распространения пламени к одному уравнению (4. 31) или (4. 32) осуществлено в двух случаях: а) при тепловом распространении пламени при наличии подо-

бия полей температуры и концентрации одной реагирующей компоненты, лимитирующей скорость реакции; б) при цепном изотермическом распространении пламени с единственным активным центром. Под v и $F(v)$ надо понимать безразмерную энтальпию смеси и скорость тепловыделения для задачи (1. 30), (1. 31); концентрацию активного центра и скорость его образования для задачи (4. 4), (4. 8).

Вопрос о существовании и единственности решения задачи (4. 31) (или (4. 32)) изучался при различных условиях на функцию $F(v)$: в работе [41] использовались условия

$$F(0)=F(1)=0, \quad F'(0)>0, \quad F'(v)\leqslant F'(0), \quad F(v)>0 \quad \text{при } 0<v<1; \tag{4.33}$$

в работе [14]

$$F(0)=F(1)=0, \quad F(v)\equiv 0 \quad \text{при } 0\leqslant v\leqslant \beta<1, \quad F(v)>0 \quad \text{при } \beta<v<1; \tag{4.34}$$

в работе [17]

$$F(0)=F(1)=0, \quad F(v)\leqslant 0 \quad \text{при } 0<v<\beta<1, \tag{4.35}$$

$$F(v)>0 \quad \text{при } \beta<v<1, \quad \int_0^1 F(v)\,dv\geqslant 0.$$

Условия (4. 35) являются более общими, чем условия (4. 34); для случая теплового распространения пламени достаточно условий (4. 34), условия (4. 35) имеют место в случае цепного изотермического пламени с нелинейным разветвлением цепей. Для всех условий (4. 33)—(4. 35) доказано существование решения. При условиях (4. 34) и (4. 35) скорость u_n определяется однозначно. При условиях (4. 33) существует бесчисленное множество решений задачи (4. 31) (или (4. 32)) с определенной нижней границей скорости распространения — $u_n\geqslant 2\sqrt{F'(0)}$.

В случае отсутствия подобия полей концентрации и температуры, когда задача сводится к двум уравнениям: уравнению теплопроводности и диффузии вещества, лимитирующего реакцию, — доказано существование решения при постоянном числе Льюиса и для реакции первого порядка [18]. Единственность решения показана при $\varkappa>D$. Те же свойства установлены при переменном, зависящем от температуры числе Льюиса [19]. В случае $\varkappa<D$ возможна неединственность решения [25—27].

Распространение пламени по смеси, реагирующей при начальной температуре

Основные уравнения теории горения — уравнения теплопроводности и диффузии — допускают решения типа плоской бегущей волны, распространяющейся с постоянной скоростью, при условии, что исходное состояние горючего газа не изменяется с течением времени. Физический смысл этого условия ясен: во фронт пламени все время должно поступать одинаковое по составу и другим физико-химическим свойствам вещество. Это условие общего характера, которое должно выполняться независимо от вида химического превращения в пламени: распространяется ли пламя в силу разветвления активных центров, ведущих реакцию, или вследствие теплового самоускорения экзотермической химической реакции.

Если исходная горючая газовая смесь нагрета до достаточно высокой температуры или в ней содержится такое количество активных центров, которое

может обеспечить ускоренное развитие цепной реакции, то свойства горючей смеси с течением времени изменяются и распространение пламени с постоянной скоростью оказывается невозможным. Легко убедиться, что этот физический вывод находится в соответствии с математической формулировкой: уравнения не имеют решения вида $T\ (x+u_n t)$ — для единообразия изложения будем рассматривать волну, распространяющуюся в сторону отрицательных x; подстановка такой функции, например, в уравнение теплопроводности в частных производных приводит к такому обыкновенному дифференциальному уравнению, которое не имеет решения, удовлетворяющего граничным условиям (см. § 2). Отсутствие решения задачи — это признак некорректной постановки задачи.

В теории теплового распространения пламени использовался специальный прием — искусственное обращение в нуль функции тепловыделения при некоторой температуре, превышающей начальную, — с тем, чтобы было обеспечено условие для распространения пламени с постоянной скоростью. При этом приходилось специально доказывать, что произвол в выборе температуры искусственного обращения в нуль скорости реакции в широких пределах не влияет на скорость пламени и структуру фронта. При разветвляющихся цепных реакциях ситуация в принципе та же: решение существует, если положить равными нулю начальную концентрацию и скорость спонтанного зарождения активных центров. Однако спонтанное зарождение хотя и может быть экспоненциально малым (в зависимости от начальной температуры), в принципе, строго в нуль не обращается ни при какой конечной температуре. Значит, и в этом случае уравнения распространения имеют решение вида $T\ (x+u_n t)$ с $u_n=\mathrm{const}$ лишь в определенном приближении, но не имеют решения в точной постановке задачи.

Если условие, обеспечивающее существование режима распространения пламени с постоянной скоростью, не выполнено, то это не означает, что пламя не будет распространяться. Мы не должны искать решение со строго постоянной скоростью и с постоянными распределениями температуры и концентрации. Нужно иметь в виду, что распространение пламени с формальной точки зрения представляет собой промежуточную асимптотику, верную в течение ограниченного промежутка времени, в ограниченной области пространства и с ограниченной точностью. Если химическая реакция в исходном веществе протекает медленно, то пламя будет медленно, квазистационарным образом изменять свою скорость распространения, в каждый момент времени «подстраиваясь» под свойства горючей смеси, поступающей в этот момент во фронт пламени, так, как будто распространение происходит по реагирующему газу переменного состава и температуры, слабо изменяющимся по пространству. Только при увеличении исходной скорости реакции до величины, при которой превращение становится заметным, на расстояниях и временах, сопоставимых с шириной фронта пламени и временем пребывания внутри него частицы вещества, исчезнет само понятие фронта пламени, возникнет общий случай объемной реакции в среде с неоднородным распределением температуры и концентрации, с одновременным участием процессов переноса — теплопроводности и диффузии. При очень больших скоростях реакции в исходном веществе горючая смесь быстро вспыхнет по всему объему, пламя не успеет возникнуть и переместиться на заметное расстояние по горючей смеси. Это, однако, не исключает распространения пламени на предыдущем этапе.

Рассмотрим, следуя работам [42, 43], тепловое распространение пламени по горючему газу, в котором идет заметная реакция при начальной температуре, но не настолько сильная, чтобы само распространение стало невозмож-

ным. Ограничимся самым простым случаем, когда коэффициенты диффузии равны коэффициенту температуропроводности ($D_i = \varkappa$), отсутствуют тепловые потери и дополнительные источники тепла нехимической природы, так что осуществляется алгебраическая связь между температурой и концентрациями реагирующих веществ, одинаковая для всех точек пространства и всех моментов времени. Предположим, что зажигание также не нарушает этой связи (катализ реакции без подачи энергии извне). Чтобы выделить более принципиальную сторону вопроса, не будем учитывать движение газа, связанного с его тепловым расширением; коэффициенты переноса и теплоемкость считаем постоянными.

Решение основного уравнения теплопроводности с функцией тепловыделения

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \varkappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \Phi(T) \tag{4.36}$$

будем искать в виде

$$T = T\left(x + \int u\,dt,\ t\right) = T(\xi,\ t). \tag{4.37}$$

Аргумент $\xi = x + \int u\,dt$ обобщает обычную волновую комбинацию $x + u_* t$ на случай переменной скорости распространения пламени $u = u(t)$; при выходе пламени на стационарный режим распределение температуры зависит только от этого аргумента. Независимое влияние времени — второй аргумент в (4. 37) — связано с тем, что распределение температуры в волне, распространяющейся с переменной скоростью, также изменяется в связи с изменением состояния газа перед фронтом.

В переменных ξ, t уравнение теплопроводности имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial \xi} = \varkappa \frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} + \Phi(T). \tag{4.38}$$

Функция тепловыделения в этом уравнении $\Phi(T)$ обращается в нуль, когда достигается температура горения T_b, а при более низких температурах отлична от нуля, т. е.

$$\Phi(T_b) = 0, \text{ но } \Phi(T) > 0 \text{ при } T < T_b \tag{4.39}$$

и, в частности, $\Phi(T_0) > 0$ при температуре T_0, при которой находится горючая смесь вдали от фронта пламени в начальный момент. Введем теперь температуру далеко перед фронтом T_a, зависящую от времени и равную T_0 лишь в начальный момент. Температура изменяется со временем, потому что в исходной смеси протекает экзотермическая химическая реакция. Вдали от фронта пламени состояние горючей смеси однородно, производные $\partial/\partial\xi$ и $\partial^2/\partial\xi^2$ в уравнении (4. 38) равны нулю и адиабатическая химическая реакция описывается уравнением

$$\xi = -\infty, \qquad \frac{dT_a}{dt} = \Phi(T_a), \tag{4.40}$$

решение которого определяет температуру T_a как функцию времени $T_a = T_a(t)$.

Таким образом, основное уравнение (4. 38) следует решать с граничными условиями

$$\xi = -\infty, \quad T = T_a(t), \qquad \xi = +\infty, \quad T = T_b = \text{const}. \tag{4.41}$$

Введем безразмерную температуру $\theta(\xi, t)$ соотношением

$$\theta = \frac{T - T_a(t)}{T_b - T_a(t)}, \qquad T = T_a(t) + [T_b - T_a(t)] \cdot \theta(\xi, t), \tag{4.42}$$

т. е. отсчет безразмерной температуры в волне горения будем вести от температуры исходной горючей смеси, изменяющейся со временем, конец реакции всегда соответствует $\theta=1$.

При такой замене граничные условия задачи примут привычный безразмерный вид

$$\xi=-\infty, \ \theta=0, \ \xi=+\infty, \ \theta=1, \tag{4.43}$$

а уравнение перепишется следующим образом:

$$\left.\frac{\partial\theta}{\partial t}\right|_\xi + u(t)\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = \varkappa\frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} + \varphi_e(\theta, t), \tag{4.44}$$

где

$$\varphi_e(\theta, t) = \frac{1}{T_b - T_a(t)}\{\Phi[T_a(t) + \theta(T_b - T_a(t))] - (1-\theta)\Phi[T_a(t)]\}. \tag{4.45}$$

Обратим внимание на то, что эффективная функция тепловыделения в этом уравнении $\varphi_e(\theta, t)$ обращается строго в нуль при $\theta=0$, т. е. при мгновенной температуре смеси перед фронтом $\varphi_e(0, t)=0$ при всех значениях времени t, так что при отыскании решения в виде промежуточной асимптотики отпадает необходимость искусственно обращать в нуль тепловыделение при начальной температуре.

Поставим задачу определить переменную скорость пламени $u(t)$. Найдем решение в первом приближении, положив $\partial\theta/\partial t|_\xi=0$ и считая, таким образом, что переменная скорость пламени обусловлена только зависимостью эффективной скорости реакции φ_e от безразмерной θ в каждый момент времени.

Физический смысл производной $\partial\theta/\partial t|_\xi$ есть изменение распределения температуры внутри фронта пламени из-за пространственной деформации его структуры. Естественно в первом приближении опустить эту величину.

В этом первом приближении формальная процедура определения $u(t)$ не отличается от обычной; заменой $z=\partial\theta/\partial\xi$ понижается порядок уравнения, получается краевая задача для уравнения первого порядка с двумя граничными условиями:

$$\frac{dz}{d\theta} = \frac{u(t)z - \varphi_e(\theta, t)}{\varkappa z},$$

$$z=0, \quad \theta=0, \qquad z=0, \quad \theta=1, \tag{4.46}$$

Переопределение задачи используется для вычисления скорости пламени $u(t)$, время при этом присутствует как нейтральный параметр*.

После отыскания $z=z[\theta, u(t)]$ переход к физической переменной $\xi=\xi(\theta)$ осуществляется простым интегрированием

$$\xi = \int z^{-1}d\theta + C, \tag{4.47}$$

при этом появляется произвольная константа C, которая характеризует инвариантность задачи по отношению к сдвигу пространственной координаты.

* От времени t зависит мгновенный вид эффективной функции тепловыделения (см. ее определение (4.45), в которое входит $T_a(t)$, задаваемое уравнением (4.40)).

Полученное решение соответствует квазистационарному режиму распространения пламени в том смысле, что для каждого мгновенного значения T_a и соответствующих, зависящих от T_a, функций $\varphi_e(\theta, t)$ и скорости пламени успевает установиться соответствующее этому T_a стационарное распределение температуры, т. е. такое, какое возникает при длительном распространении с такой же постоянной скоростью при данном $\varphi_e(\theta, t)$ и с t — постоянным параметром.

Константу C в решении (4. 47) можно использовать для фиксирования внутри фронта пламени начала отсчета пространственной координаты $\xi=0$. Свяжем начало координат со значением безразмерной температуры $\theta=\theta_*=$ $=\text{const}$, где $0<\theta_*<1$; тогда (4. 47) перепишется в виде

$$\xi=\int\limits_{\theta_*}^{\theta} z^{-1}d\theta. \tag{4. 48}$$

Такому выбору соответствует перемещение со скоростью $u(t)$ некоторой произвольно выбранной безразмерной температуры θ_*. В размерных переменных это означает, что мы выбираем за характерную температуру фронта пламени значение температуры, изменяющееся со временем по закону

$$T_*(t)=T_a(t)+\theta_*[T_b-T_a(t)]. \tag{4. 49}$$

Например, $\theta_*={}^1/_2$ соответствует температуре, среднеарифметической между температурой перед фронтом T_a и за фронтом T_b. Такое определение вполне соответствует нашему представлению о пламени. Определять скорость пламени как скорость движения постоянной размерной температуры T_1 было бы неразумно. Действительно, скорость перемещения любой изотермы дается формулой

$$u(T_1,\ t)=\frac{\partial x}{\partial t}\bigg|_{T=T_1}=-\frac{\partial T}{\partial t}\bigg/\frac{\partial T}{\partial x},\qquad T_1<T_b. \tag{4. 50}$$

По истечении конечного времени $t=t_1$, когда T_a становится равной T_1, эта скорость обращается в бесконечность, поскольку $T=T_1$ достигается при $\xi=-\infty$. Поэтому определение скорости по заданному θ_* более разумно.

Обратимся теперь к производной $\partial\theta/\partial t|_\xi$. К чему приведет попытка ее рассчитать, решая задачу в следующем приближении? Производная $\partial\theta/\partial t$ равна нулю при конечной и исходных температурах газа T_b и $T_a(t)$. Кроме того, если мы зафиксируем начало координат при постоянной безразмерной температуре $\theta=\theta_*$, то она равна нулю и в этой промежуточной точке отрезка температур. Производная имеет различные знаки на отрезках $[0, \theta_*]$ и $[\theta_*, 1]$; при возрастающей со временем скорости распространения пламени на первом отрезке она отрицательна, на втором положительна, поскольку с увеличением скорости происходит сужение ширины фронта пламени и распределение температуры в нем становится более крутым.

Поскольку выбор значения θ_* в достаточной степени произволен, то можно произвольно изменять интервалы температуры с положительными или отрицательными значениями $\partial\theta/\partial t$; таким образом, вызываемое производной $\partial\theta/\partial t$ изменение в решении задачи такого же порядка, что и переопределение скорости $u(t)$ при переходе к другим характерным значениям температуры во фронте пламени. Следовательно, в том самом приближении, в котором существует фронт пламени, производной $\partial\theta/\partial t|_\xi$ можно пренебрегать, что и

было сделано выше. Нельзя достичь (в частности, и методом последовательных приближений) точности большей, чем та, с которой существуют сами понятия фронта пламени и скорости распространения.

Рассмотрим теперь более подробно, какие особенности возникают при решении краевой задачи (4. 43), (4. 44) из-за того, что эффективная функция тепловыделения имеет вид (4. 45).

Как уже говорилось, при $\theta=0$, $\varphi_e(0, t)=0$, но ее производная по температуре $d\varphi_e/d\theta > 0$. Таким образом, ситуация подобна рассмотренной А. Н. Колмогоровым, И. Г. Петровским, Н. С. Пискуновым в теории изотермического распространения цепного пламени (см. предыдущий раздел этого параграфа). Решение задачи, как было показано в их работе, существует при $u(t) \geqslant 2\sqrt{\varkappa\,(d\varphi_e/d\theta)_{\theta=0}}$ — только в этом случае из особой точки ($\theta=0$, $z=0$) выходит в нужном направлении интегральная кривая. Однако доказательство того, что существует непрерывная интегральная кривая, связывающая обе особые краевые точки задачи ($\theta=0$, $z=0$) и ($\theta=1$, $z=0$), дается в теории А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова для случая, когда производная $(d\varphi_e/d\theta)_{\theta=0}$ максимальна на всем отрезке θ от нуля до единицы.

В данном случае это условие выполняется отнюдь не всегда и поэтому результаты упомянутого исследования непосредственно неприменимы. При небольших значениях T_a максимум функции тепловыделения, имеющей большую энергию активации, как в обычной теории теплового распространения пламени, сосредоточен вблизи температуры горения, и этот максимум гораздо больше, чем $(\partial\varphi_e/\partial T)_{\theta=0}\cdot(T_b-T_a)$. В этом случае, как и в теории А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова, получается непрерывный спектр возможных значений скорости, при которых решение удовлетворяет граничным условиям. Этот спектр имеет, однако, нижнюю границу $u_{\min}$, которая в отличие от задачи А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова существенно больше величины, вычисленной по начальной производной, $u_{\min} > 2\sqrt{\varkappa\,(d\varphi_e/d\theta)_{\theta=0}}$.

При наличии высокого максимума $\varphi_e(\theta)$ при θ, близком к 1, $u_{\min}$ может быть найдено в соответствии с изложенной в § 3 приближенной теорией. Значения $u > u_{\min}$ соответствуют формальным решениям уравнений распространения, но, как известно, не осуществляются при локальном зажигании, а следовательно, не представляют интерес.

Скорость пламени растет с ростом времени пропорционально $[T_b - T_a(t)]^{-1/2}$. С ростом $T_a(t)$ возникает область, в которой приближенная теория не точна, необходим численный расчет $u(t)$ и $\theta(\xi)$. При дальнейшем росте $T_a(t)$ температура исходной горючей смеси приближается к температуре горения и в определенный момент времени реализуются условия, наложенные на функцию источника в теории изотермического распространения цепной реакции. Численный расчет, проведенный в работе [15], показывает, что минимальное значение скорости распространения, соответствующее теории А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова, осуществляется, когда она начинает превышать скорость, вычисленную по формуле (3. 23). Но эта ситуация, как легко видеть, не требует выполнения условия (4. 7). Например, высокий, но достаточно узкий пик $\varphi(\theta)$ в окрестности $\theta=1$ дает малую скорость по формуле (3. 23), и пламя распространяется со скоростью, соответствующей нижней границе спектра теории А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова, хотя такая форма $\varphi(\theta)$ не удовлетворяет условию (4. 7).

Интересно, что применимость формулы А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова неожиданно оказалась гораздо шире, чем это предполагалось ранее. Так, для реакции первого порядка и скорости реакции, заданной с учетом преобразования Д. А. Франк-Каменецкого, эта формула применима абсолютно точно до $T_0=T_b-3\ (RT_b^2/E)$ и с ошибкой меньше 10% до $T_0=T_b-5\ (RT_b^2/E)$. В свете результатов работ [15, 42, 43] значение формулы А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова возрастает благодаря тому, что смесь, реагирующая при начальной температуре, характеризуется эффективной функцией тепловыделения, которая удовлетворяет главному условию теории — $\varphi_e\ (0)=0$, $d\varphi_e\ /d\theta\ (0)\neq0$.

В заключение отметим, что рассмотренное обобщение теории нормального распространения пламени на случай реагирующей в исходном состоянии горючей смеси позволило устранить формальные трудности в решении основных уравнений теории горения, первоначально сформулированных для расчета распространения пламени с постоянной скоростью. Проведенный анализ показал, каким образом можно учитывать конечную скорость реакции в начальном состоянии горючей смеси, не вводя искусственных дополнительных операций, подобных операции обращения функции тепловыделения в нуль.

Логически ясное и методически простое решение — результат понимания того, что в теории распространения пламени мы имеем дело с задачей о промежуточной асимптотике.

Режим спонтанного распространения химической реакции. Влияние начальных условий

Рассмотренные в этой и предыдущих главах фронтальные режимы распространения химической реакции могут быть отнесены к «причинным» режимам, потому что они связаны с молекулярными процессами — теплопроводностью и диффузией. Их роль проявляется в том, что соседние участки газовой смеси влияют друг на друга, отдавая или принимая тепло и/или активные центры и изменяя тем самым скорость химической реакции.

Однако кажущееся распространение фронта химического превращения может возникнуть и тогда, когда отдельные объемы (точнее — частицы) газа реагируют независимо друг от друга в соответствии с законами адиабатического взрыва. Для этого необходимо, чтобы взрыв (самовоспламенение) в соседних объемах протекал неодновременно. Такая ситуация возникает, например, если в начальный момент времени в реагирующем веществе имеется неравномерное распределение температуры $(T\ (x,\ y,\ z,\ t=0)=T_0\ (x,\ y,\ z)$ или $T_0\ (x)$ в одномерном случае), такое, что в исходном состоянии вещества скорость реакции отлична от нуля ($\Phi\ (T_0)\neq0$) и протекает с разной скоростью в различных точках пространства. В более общем случае к распределению температуры добавляются распределения концентраций, плотности, скорости движения.

При таком усложнении задачи асимптотика для фронта пламени вида $T\ (\xi)$, где $\xi=x+\int u\,dt$, справедлива лишь на определенных отрезках времени и в определенных областях пространства. Изменение скорости u теперь зависит не только от наличия химической реакции перед фронтом горения, но и от начального распределения параметров. За фронтом тоже возникает состояние с переменными параметрами и идут релаксационные процессы выравнивания давления, температуры, скорости.

Но наиболее интересны процессы, происходящие в несгоревшем газе.

Рассмотрим самый простой случай больших пространственных протяженностей и малых градиентов, когда можно пренебрегать газодинамическим

взаимодействием соседних объемов реагирующего вещества. Пусть момент взрыва характеризуется периодом индукции t_i, который является функцией точки.

Зафиксируем в пространстве поверхности $t_i(x, y, z) = \text{const}$ и рассмотрим перемещение этих поверхностей с течением времени согласно уравнению

$$t_i(x, y, z) = t. \tag{4.51}$$

Можно найти направление и скорость кажущегося распространения взрыва в каждой точке: очевидно, что направление совпадает с нормалью к поверхности, заданной выписанным выше уравнением, а величина скорости обратно пропорциональна модулю градиента t_i.

Эти два утверждения можно объединить в векторной форме

$$\mathbf{u}_{sp} = \frac{\operatorname{grad} t_i}{(\operatorname{grad} t_i)^2}, \qquad u_{sp} = |\mathbf{u}_{sp}| = (\operatorname{grad} t_i)^{-1}. \tag{4.52}$$

Поскольку рассматриваемый режим распространения не связан с взаимодействием соседних объемов газа, а возникает вследствие их последовательного самовоспламенения, то его можно назвать «спонтанным». Для спонтанных режимов характерна сильная зависимость скорости распространения от начальных условий (в частности, от начальной температуры) и ее независимость от теплопроводности газа и скорости звука в газе.

В работе А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова было показано, что при фронтальном распространении автокаталитической цепной химической реакции спектр возможных значений скорости пламени является сплошным, но ограниченным нижней границей. Распространение реакции со скоростями, большими минимальной, представляет собой причинно не связанное последовательное воспламенение одного слоя исходной смеси за другим — это и есть режим спонтанного распространения цепной реакции.

Важно различать два случая. Если скорость спонтанного распространения фронта пламени превышает скорость нормального пламени, но значительно меньше скорости звука, то давление в системе успевает выравниваться. Возникает движение газа, необходимое для выравнивания давления, но это движение медленное, дозвуковое, повышение давления в звуковых и ударных волнах, сопровождающих это движение, мало; несущественно также обратное влияние волны на период индукции и скорость спонтанного распространения реакции. В этом случае скорость фронта реакции определяется заданием начальных условий и не зависит от теплопроводности смеси. Возможность реализации этого режима была впервые доказана в работе А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова, однако надо иметь в виду, что в ней рассматривался вырожденный случай, когда на бесконечности температура стремится к постоянной величине T_0, а скорость тепловыделения $\Phi(T)$ при этом стремится к нулю достаточно быстро, по линейному закону — $\Phi = k(T - T_0)$ (k — коэффициент пропорциональности). Этот случай замечателен тем, что существует точное решение вида $T(x + ut)$ с $T \to T_0$ при $\xi = x + ut \to -\infty$.

Существование такого решения видно из следующего. Период индукции может быть выражен интегралом (c — теплоемкость)

$$t_i = c \int_T^{T_b} \frac{dT}{\Phi(T)} = \frac{c}{k} \ln\left(\frac{T_b - T_0}{T - T_0}\right) + \text{const} \tag{4.53}$$

и условие $u_{sp}=(dt_i/dx)^{-1}$, т. е. $t_i=(x/u_{sp})+\text{const}$, удовлетворяется функцией

$$T = T_0 + \text{const} \cdot \exp(kx/u_{sp}c). \tag{4.54}$$

В общем случае нет оснований считать, что $\Phi(T_0)=0$, особенно, если начальная температура сама зависит от координат. Но тогда период индукции везде конечен и время распространения пламени ограничено. Иными словами, точного решения вида $T(x+ut)$ не существует. О распространении пламени (в данном случае — о режиме спонтанного распространения) можно говорить лишь в смысле промежуточной асимптотики.

Если же скорость спонтанного распространения меньше скорости нормального распространения пламени, то осуществляется режим нормального пламени, обусловленного теплопроводностью и диффузией. В самом деле, пусть в каком-то слое происходит энергичная реакция в момент t_1. В соседнем слое, если бы он был изолирован от первого, реакция произойдет в момент $t_2=$ $=t_1+x_{21}u_{sp}^{-1}$, где x_{21} — расстояние между слоями. Бо́льшая скорость нормального пламени означает, что при учете теплопроводности реакция во втором слое возникает раньше; значит, не учитывать теплопроводность нельзя, режим спонтанного распространения не осуществится.

Имеется формальное затруднение: при $\Phi(T_0)\neq 0$ не существует решения вида $T(x+ut)$ и, строго говоря, не существует и не может быть вычислена нормальная скорость распространения пламени. Однако, если воспользоваться методом отыскания промежуточной асимптотики вида $T\left(x+\int u dt\right)$, изложенным в предыдущем разделе, то это затруднение отпадает.

Мы рассмотрели здесь, следуя работе [44], только режим спонтанного распространения с дозвуковыми скоростями. Могут быть и сверхзвуковые скорости, в этом случае явление сопровождается образованием сильных ударных и детонационных волн (см. [45]). Здесь эти режимы не рассматриваются, так как выходят за круг рассматриваемых вопросов.

§ 5. Формирование стационарного фронта ламинарного пламени

В начале этой главы говорилось, что математически описание процесса распространения экзотермической химической реакции в горючей смеси сводится к решению задачи Коши для системы нелинейных дифференциальных уравнений. Распространению фронта пламени с постоянной скоростью отвечает решение этой задачи вида бегущей волны $T(x+u_nt)$, $a_i(x+u_nt)$, где u_n — скорость стационарного распространения пламени — собственное число стационарной задачи (1. 9)—(1. 13).

Математическая теория нормального распространения пламени исследует два основных вопроса. Первый из них — вопрос о существовании и единственности решения стационарной задачи, которому были посвящены § 2 и § 4.

Однако факт существования решения еще не позволяет судить о возможности осуществления найденного решения в действительности. Возникает второй вопрос: будет ли пламя выходить на предписанный стационарной теорией режим нормального распространения пламени с постоянной скоростью, если создать в горючей смеси очаг воспламенения? Вопрос о действительной реализации полученных стационарных решений становится особенно острым в случае, когда возможно несколько различных режимов стационарного рас-

пространения пламени. Задача отбора скорости распространения пламени возникает, например, при волновом распространении цепной изотермической реакции или в некоторых случаях при $D > \varkappa$.

Обзор аналитических исследований

Для получения ответа на второй вопрос естественно использовать метод решения задачи Коши, т. е. проследить, на какой режим будет выходить процесс от начального очага воспламенения.

Мы приведем здесь без вывода основные результаты аналитических исследований задачи об установлении стационарного режима распространения пламени, берущих начало от работы А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова [41]. Доказательство соответствующих теорем можно найти в оригинальных работах. В работе [41] исследовалось асимптотическое (при $t \to \infty$) решение уравнения

$$\frac{\partial v}{\partial t}=\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}+F(v), \tag{5. 1}$$

удовлетворяющее начальному условию

$$t=0, \qquad v=v_0(x). \tag{5. 2}$$

На функцию $v_0(x)$ накладывались ограничения, обеспечивающие выход реакции на стационарный режим распространения. Предполагалось, что

$$0 \leqslant v_0(x) \leqslant 1, \quad v_0(x)=1 \quad \text{при } x > C_1, \quad v_0(x)=0 \quad \text{при } x < C_2 \leqslant C_1 \tag{5. 3}$$

(C_1 и C_2 — произвольные постоянные).

В работе [41] анализировалась корректность задачи Коши (5. 1), (5. 2): была доказана теорема существования и единственности решения для функции $F(v)$, удовлетворяющей условиям (4. 33).

Решение уравнения (5. 1) $v=v(\xi)$, $\xi=x+Vt$, отвечающее стационарному распространению волны химической реакции, удовлетворяет уравнению и граничным условиям (4. 31) (или (4. 32)).

Как было показано в § 4, для изотермического распространения цепной реакции с функцией источника, удовлетворяющей условиям (4. 33), существует бесчисленное множество решений стационарной задачи (4. 31) (или (4. 32)) со скоростями $u_n \geqslant 2\sqrt{F'(0)}$. Рассмотрение задачи Коши, проведенное в работе [41], показало, что нестационарная скорость распространения фронта реакции * при $t \to \infty$ меньше, чем критическая скорость $u_n=2\sqrt{F'(0)}$, определяющая границу континуума возможных стационарных решений, но она асимптотически стремится к этому пределу. Таким образом, из всего бесконечного набора решений стационарной задачи в действительности осуществляется лишь одно, являющееся устойчивым. Отметим, что если в результате решения задачи Коши получен выход на стационарный режим распространения, то тем самым доказана и его устойчивость по отношению к малым возмущениям.

Выход на режим распространяющегося с постоянной скоростью цепного пламени от локального очага инициирования можно наглядно проиллюстрировать, если рассмотреть уравнение

$$\frac{\partial a}{\partial t}=D\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}+ka, \tag{5. 4}$$

* Нестационарную скорость распространения можно определить как скорость перемещения точки, в которой концентрация равна некоторой определенной величине, не равной начальному и конечному значениям.

которое отличается тем, что вместо нелинейной функции $k\alpha\ (1-\alpha)$, описывающей автокаталитическое цепное превращение (см. (4. 3)), использована линейная функция, завышающая скорость реакции. При этом рост α не ограничен значением $\alpha=1$, фактически $\alpha \to \infty$. Тем не менее, как будет видно дальше, выход на режим стационарного пламени происходит со скоростями, меньшими, чем предельная скорость, отвечающая нижней границе сплошного спектра скоростей.

Вводя новую функцию

$$\tilde{\alpha}=\alpha \exp (-kt) \tag{5. 5}$$

сведем уравнение (5. 4) к обычному уравнению теплопроводности

$$\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial t}=D\frac{\partial^2 \tilde{\alpha}}{\partial x^2}. \tag{5. 6}$$

Если инициирование химических реакций было осуществлено при $t=0$ локально, введением в небольшую область пространства определенного количества активных центров, скажем, распределенного по закону $\tilde{\alpha}_0 \exp (-Nx^2k/D)$, $N \gg 1$, то решение (5. 6) имеет вид *

$$\tilde{\alpha}=\frac{\text{const}}{\sqrt{t}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \tag{5. 7}$$

Для α соответственно получим

$$\alpha=\frac{\text{const}}{\sqrt{t}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}+kt\right). \tag{5. 8}$$

Зафиксируем какое-либо значение концентрации $\alpha=\alpha'$ и определим скорость, с которой эта концентрация распространяется в пространстве. Логарифмируя (5. 8), имеем

$$\ln \alpha' = \ln \text{const} - \frac{\ln t}{2}+kt-\frac{x'^2}{4Dt}, \tag{5. 9}$$

где $x'=x'(t)$ — координата, соответствующая концентрации α'. При $t \to \infty$ в первом приближении

$$x'=2\sqrt{kD}\,t\left(1-\frac{1}{2k}\frac{\ln t}{t}\right) \tag{5. 10}$$

и скорость распространения

$$\frac{dx'}{dt}=2\sqrt{kD}-\sqrt{\frac{D}{k}}\frac{1}{t} \tag{5. 11}$$

стремится снизу к своему постоянному пределу $2\sqrt{kD}$, соответствующему границе спектра возможных скоростей.

Исследование задачи Коши было выполнено и для теплового распространения пламени. Я. И. Канель [47], используя идеи работы [41], показал, что если функция $F(v)$ удовлетворяет условиям (4. 35), то равномерно по всем x $(-\infty < x < +\infty)$ решение уравнения (5. 1) стремится при больших временах к стационарному решению. Поскольку стационарная задача (4. 31), (4. 32) при условиях (4. 35) имеет единственное решение, то тем самым дока-

* Выход на решение типа (5.7) и устойчивость этого решения исследованы в работе [46].

зана и его устойчивость. В качестве начальных условий задавалась температурная «ступенька»

$$x < 0, \; v_0(x)=0, \qquad x > 0, \; v_0(x)=1. \qquad (5.12)$$

В работе [48] это доказательство было обобщено на случай произвольного начального распределения температуры, которое удовлетворяет требованию монотонности и равенства начальной температуре при $x \to -\infty$ и температуре горения при $x \to +\infty$. Эти условия гарантируют выход на стационарный режим.

Я. И. Канелем рассматривалась также задача о возникновении пламени от очага воспламенения конечных размеров [49], когда начальное распределение $v_0(x)$ является финитной, т. е. равной нулю вне конечного интервала, функцией

$$v_0(x)=1 \text{ при } |x| < \beta, \qquad v_0(x)=0 \text{ при } |x| > \beta > 0. \qquad (5.13)$$

Были указаны такие числа β_1 и β_2, что $v(t, x) \to 0$ при $t \to 0$, если $\beta < \beta_1$, и $v(t, x) \to 1$ при $t \to \infty$, если $\beta > \beta_2$. Смысл этого результата заключается в том, что переход к стационарному режиму распространения возможен только при достаточно большом размере очага воспламенения. Неравенство чисел β_1 и β_2 объясняется только трудностями аналитического исследования задачи. На самом деле β_1 и β_2 при выполнении условий (4. 35) должны быть равны; об этом свидетельствуют и численные расчеты. Эти результаты важны также для теории очагового воспламенения [50].

В работе [49] было показано также, что в случае одного реагента, лимитирующего скорость реакции, и при отсутствии подобия полей температуры и концентрации, процесс при $\beta < \beta_1$ также затухает. Это единственный имеющийся в литературе результат, строго доказанный для системы уравнений *. Аналитические методы доказательства выхода решения задачи Коши на стационарный режим типа бегущей волны в случае $D \neq \varkappa$ не развиты, хотя и представляют большой интерес.

Применение численного метода установления к задаче о выходе на стационарный режим горения

Для решения системы нестационарных квазилинейных уравнений теории нормального распространения пламени в отсутствие подобия полей температуры и концентрации применяются численные методы исследования.

В связи с созданием быстродействующих электронно-вычислительных машин и развитием вычислительных методов идея исследования асимптотического поведения задачи Коши при больших временах получила дальнейшее развитие. При численном решении нестационарной задачи — задачи Коши — можно получить пространственные распределения температуры, концентрации реагирующих веществ и других величин, а также величину скорости фронта пламени в произвольный момент времени вплоть до полного формирования стационарного фронта. Этот так называемый метод «установления» можно применить и к сложным кинетическим схемам, учитывая зависимость теплофизических параметров от температуры и концентрации, влияние перекрестных эффектов переноса и т. д. Метод полезен также и тем, что можно рассчитать условия воспламенения, время выхода на стационарный режим горения и другие характеристики нестационарного процесса.

* Общая постановка вопроса о поведении решения задачи Коши при больших временах для уравнений квазилинейных систем дана в статье [51].

Метод «установления» выгодно использовать также для определения нормальной скорости распространения пламени, поскольку вычисление ее как собственного значения соответствующей двухточечной краевой задачи практически оказывается более сложным и трудоемким. Казалось бы, система обыкновенных дифференциальных уравнений, в которых все величины зависят от одной переменной $x+u_n t$, намного проще для решения, чем система уравнений в частных производных для функций двух переменных x и t в отдельности. Однако обыкновенные дифференциальные уравнения, описывающие стационарное распространение пламени, имеют более сложную структуру: граничные условия заданы в точках $\pm\infty$, являющихся особыми точками уравнений; в уравнения входит как неизвестный заранее параметр величина u_n, причем решение существует, как правило, лишь при одном определенном значении параметра u_n. В сложных случаях неизвестно даже, существует ли решение, единственно ли оно, устойчиво или нет.

С другой стороны, для нестационарных уравнений в частных производных существование решения физически очевидно, в процессе счета автоматически решается вопрос о возникновении пламени, стационарном или нестационарном режиме его распространения, скорости фронта реакции.

Поэтому метод численного решения задачи Коши, применительно к задачам теории горения предложенный Сполдингом [52] и апробированный в работах [36, 53—55], и в дальнейшем получил самое широкое распространение (см., например, [7, 56—60]).

Приведем ряд примеров использования метода установления, заимствованных из работ [36, 59].

В работе [36] исследовалось влияние числа Льюиса $\mathrm{Le}=D/\varkappa$ на скорость распространения пламени при конечной скорости химической реакции. С этой целью численно интегрировалась система нестационарных уравнений диффузии и теплопроводности с учетом брутто-реакций первого порядка (теплофизические характеристики горючей смеси и плотность для упрощения расчетов полагались постоянными).

Начальные условия задавались в виде «ступеньки» температуры и концентрации. Был получен выход на стационарный режим распространения для нескольких значений числа Le. Расчеты показали, что скорость стационарного распространения пламени прямо пропорциональна величине $\varkappa/\sqrt{D}$ в полном соответствии с аналитическими исследованиями при больших энергиях активации (см. формулу (3. 63)).

Другой наглядной иллюстрацией возможностей метода «установления» является исследование зажигания горючей газовой смеси накаленной поверхностью, поддерживаемой при постоянной высокой температуре, и образования фронта пламени. В работе А. Г. Мержанова, Б. И. Хайкина и К. Г. Шкадинского [59], подробно излагаемой ниже, был изучен весь нестационарный процесс от начала действия внешнего источника тепла и до установления стационарной скорости распространения пламени.

Система одномерных нестационарных уравнений включает уравнения теплопроводности (1. 4), диффузии (1. 5) для одного лимитирующего реакцию реагирующего вещества, уравнение неразрывности (1. 3) и уравнение состояния смеси двух идеальных газов (исходного горючего молекулярного веса μ_0 и продуктов реакции молекулярного веса μ_b)

$$P = R\rho T\left(\frac{a}{\mu_0 a_0} + \frac{a_0 - a}{\mu_b a_0}\right), \qquad (5.14)$$

где P — давление, которое можно считать неменяющимся, равным своему начальному значению $P_0=R\rho_0 T_0/\mu_0$.

Расчет проводился для одномерного случая (единственная пространственная координата x) и скорости химической реакции аррениусовского типа (3. 19) с $n=1$. Потоки реагирующего вещества и тепла записывались в виде (1. 6), (1. 21).

Начальные условия задавались в виде

$$t=0, \qquad T=T_0, \qquad u=0, \qquad a=a_0. \tag{5. 15}$$

На горячей стенке задавалась температура, условие прилипания газа, условие непроницаемости для горючего вещества:

$$x=0, \qquad T=T_s, \qquad u=0, \qquad \partial a/\partial x=0. \tag{5. 16}$$

В расчетах учитывалась зависимость коэффициентов теплопроводности и диффузии от температуры: $\lambda=\lambda_0\,(T/T_0)^{0,6}$, $D=D_0\,(\rho_0/\rho)\,(T/T_0)^{0,6}$; теплоемкость считалась постоянной.

Весь переходной процесс зажигания (характерное время его t_0) можно разделить на две стадии: стадию образования нестационарного фронта (t_1) и стадию его распространения (t_2), заканчивающуюся выходом на стационарный режим горения. Из-за асимптотического характера переходного процесса это разделение, естественно, в достаточной степени условно. Считалось, что нестационарный фронт образовался, если в какой-либо точке концентрация падала до 10% от начальной. Момент времени, когда скорость нестационарного фронта достигала величины 90% от скорости нормального распространения пламени, фиксировался как характерное время t_2.

Численное интегрирование и анализ результатов удобно проводить с помощью безразмерных переменных и параметров

$$\begin{gathered}
\tau=\frac{t}{t_*}, \qquad t_*=\frac{cRT_*^2}{Ek_0Qa_0}\exp\frac{E}{RT_*}, \qquad \xi=x\left(\frac{c\rho_0}{\lambda_*t_*}\right)^{1/2}, \qquad w=u\left(\frac{c\rho_0 t_*}{\lambda_*}\right)^{1/2}, \\
\theta=\frac{E\,(T-T_*)}{RT_*^2}, \qquad \theta_s=\frac{E\,(T_s-T_*)}{RT_*^2}, \qquad \beta=\frac{RT_*}{E}, \qquad \theta_0=\frac{E\,(T_*-T_0)}{RT_*^2}, \\
\gamma=\frac{cRT_*^2}{EQa_0}, \qquad z=\frac{c\,(T_s-T_0)}{Qa_0}, \qquad \sigma=\frac{\mu_0}{\mu_b}, \qquad \mathrm{Le}=\frac{cD_*\rho_*}{\lambda_*},
\end{gathered} \tag{5.17}$$

где T_* — характерная температура, выбор которой укажем ниже. В зависимости от температуры стенки, т. е. параметра z, можно выделить три характерных режима.

Когда температура стенки T_s намного меньше температуры стационарного горения $T_b=T_0+(Qa_0/c)$ ($z<0,5\div0,7$), наблюдается режим индукционного зажигания. При расчетах в качестве характерной температуры T_* удобно в этом случае выбрать температуру стенки T_s ($\theta_s=0$, $z=\gamma\theta_0$). Пространственно-временна́я картина процесса представлена на рис. 4.12 для $\theta_0=10$, $\gamma=0,04$, $\beta=0,03$, $\sigma=0,5$; кривые *1—13* отвечают моментам времени $\tau=4,1$; 38,3; 48; 48,2; 48,3; 49,3; 50,3; 51,3; 52,3; 53,3; 54,3; 55,3; 56,3. Процесс воспламенения, протекающий за время t_1, подробно описан в главе 3. Из рис. 4.12 видно, что после воспламенения при $t\sim t_1$ температура на некотором расстоянии от стенки быстро повышается до значений, превышающих температуру T_b. Дальнейший рост температуры прекращается из-за полного выгорания горючей смеси в области максимума температуры. После этого наблюдается распространение фронта химической реакции в обе стороны (см. также кривую *5* на графике скорости реакции $\varphi=(1-a/a_0)\times$

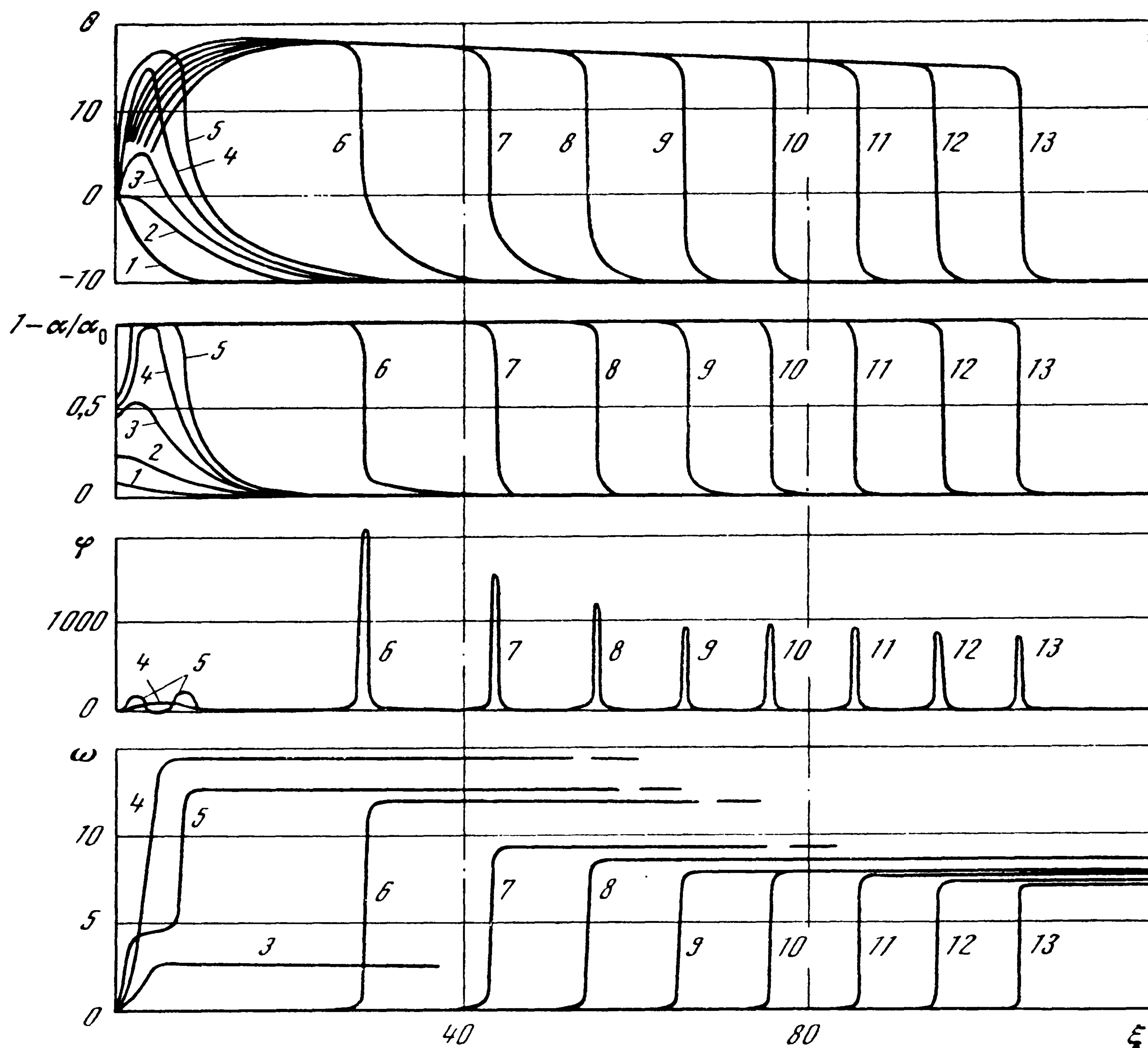


Рис. 4.12

Пространственно-временная картина формирования стационарно распространяющегося фронта пламени, образующегося при воспламенении горючей смеси нагретой стенкой [59]

$\times \exp\theta/(1+\beta\theta))$: один фронт движется к стенке, а другой — в сторону исходной горючей смеси, причем его скорость уменьшается, стремясь к скорости стационарного распространения пламени. При возникновении максимума температуры происходит резкое расширение газа. Две «ступеньки» на графике скорости (при $\tau=48{,}3$) отвечают двум фронтам реакции.

Как мы уже отмечали в § 1, при зажигании накаленной стенкой даже при числе Льюиса $\mathrm{Le}=1$ нарушается подобие полей температуры и концентрации — образуется избыток полной энтальпии, который, однако, быстро, экспоненциально затухает и не влияет на характер асимптотики решения на больших временах, т. е. структуру фронта пламени, распространяющегося с постоянной скоростью.

Оценить характерное время t_2 можно следующим образом. Величина прогретой к моменту t_1 массы газа $\sim \rho_0\sqrt{(\lambda_0/\rho_0 c)\,t_1}=\sqrt{\lambda_0\rho_0 t_1/c}$. Для вычисления времени t_2 эту величину следовало бы разделить на среднее значение нестационарной массовой скорости горения во временно́м интервале $(0,\ t_2)$,

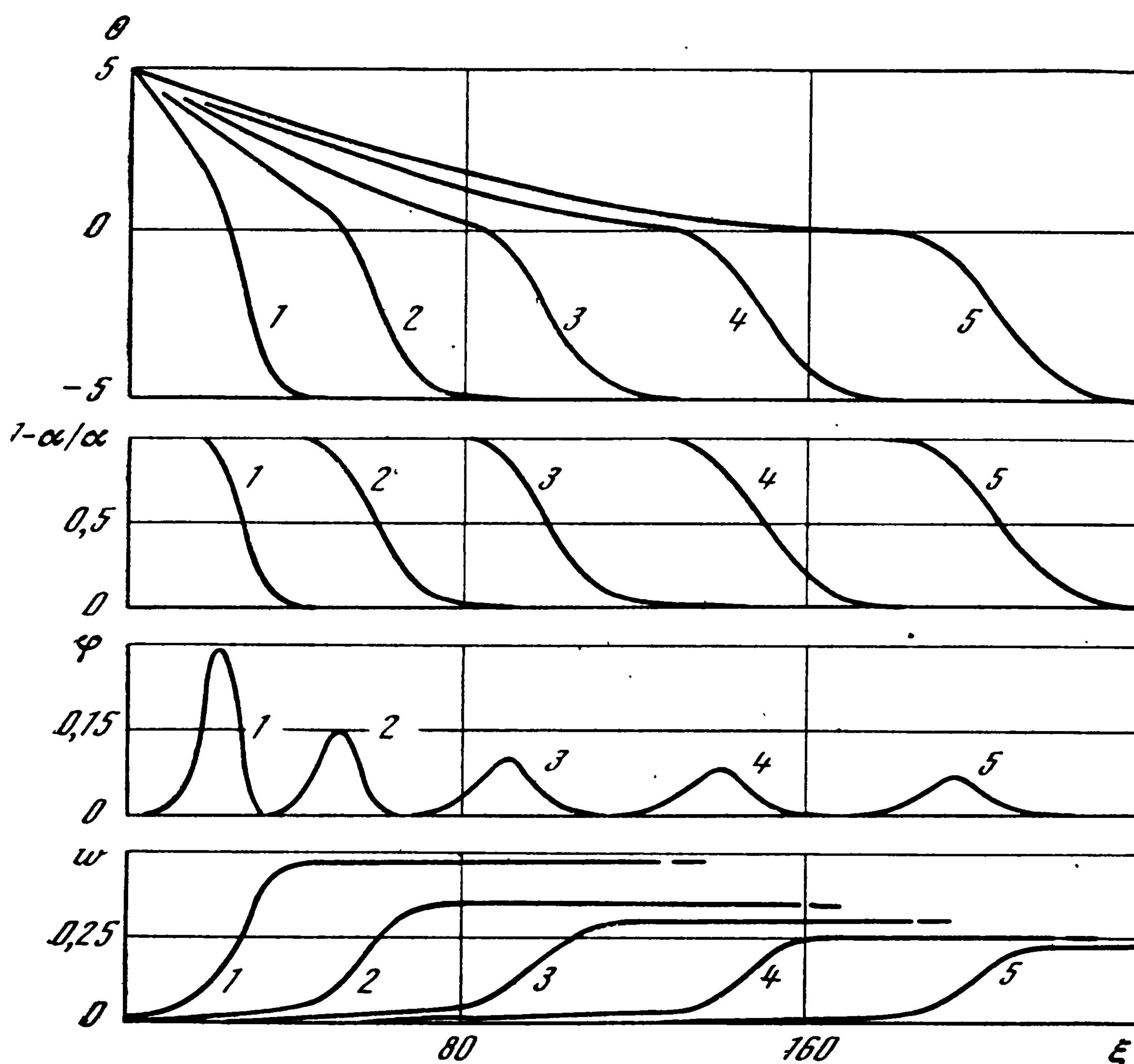


Рис. 4.13

Процесс формирования фронта пламени при температуре накаленной стенки, превышающей температуру горения ($T_s > T_b$) [59]

которое, как показывают расчеты, мало отличается от стационарной скорости горения $\rho_0 u_n$; поэтому

$$t_2 \sim \frac{1}{\rho_0 u_n}\sqrt{\frac{\lambda_0 \rho_0 t_1}{c}}. \tag{5.18}$$

Для оценки t_1 можно использовать формулу (2. 8) главы 3, для оценки u_n — формулу (3. 64) ($n=1$). Вводя характерное время стационарного горения как время сгорания прогретого слоя $t_b \sim \lambda_b \rho_b / c\, (\rho_0 u_n)^2$ (индекс b относится к величинам, взятым при температуре T_b) и исключая с помощью этого соотношения величину u_n из (5. 18), получим

$$t_2 \sim \sqrt{\frac{\lambda_0 \rho_0}{\lambda_b \rho_b} t_1 t_b} \sim \sqrt{t_1 t_b}. \tag{5.19}$$

Здесь учтено, что множитель $\sqrt{\lambda_0 \rho_0 / \lambda_b \rho_b}$ обычно порядка единицы. Поскольку $t_1 \sim \exp(E/RT_0)$, а $t_b \sim \exp(E/RT_b)$, то имеем $t_1 > t_2 > t_b$, и полное время выхода на режим стационарного горения t_0 практически совпадает с временем зажигания t_1. Такое соотношение между характерными временами является типичным для рассматриваемого режима.

Если $T_s > T_b$ ($z > 1{,}7 \div 2$), наблюдается режим «выжигания». Для его расчета удобно за характерную температуру принять температуру T_b ($\theta_0 = 1/\gamma$). На рис. 4.13 показаны распределения температуры, концентрации реагирующего вещества, скорости химической реакции и скорости газа в моменты

времени $\tau=32$ (кривая *1*), 94 (*2*), 196 (*3*), 340 (*4*), 505 (*5*) для значений параметров $\theta_0=5$, $\theta_s=5$, $\gamma=0{,}2$, $\beta=0{,}1$, $\sigma=0{,}5$. В режиме «выжигания» в отличие от индукционного режима отсутствует период длительного прогрева смеси, в течение которого выгорание реагента незначительно. Реагирующее вещество практически мгновенно выгорает вблизи нагретой до высокой температуры стенки, т. е. время образования нестационарного фронта очень мало и полное время переходного процесса практически совпадает с временем нестационарного горения t_2. Нестационарная стадия процесса связана главным образом с сильным влиянием теплового потока от горячей стенки на зону химической реакции, поэтому время выхода на режим стационарного горения можно оценить как время, через которое тепловой поток от стенки станет малым по сравнению с теплом, выделяющимся в результате химической реакции.

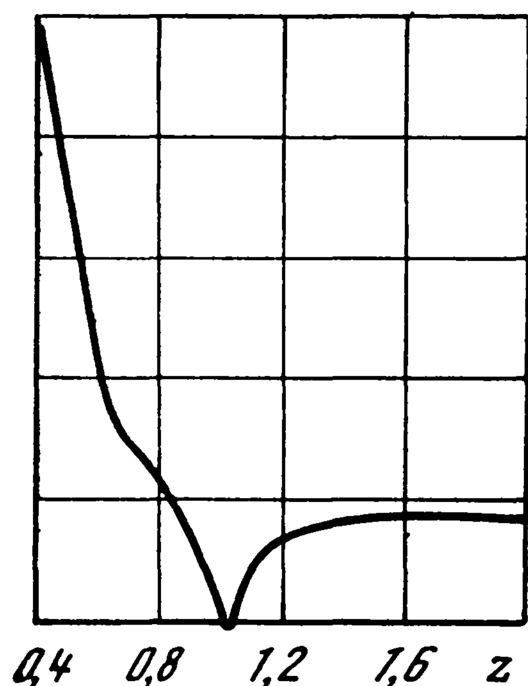


Рис. 4.14

Зависимость характерного времени нестационарного процесса формирования фронта пламени от температуры стенки [59]

При температурах стенки, близких к температуре T_b, наблюдается промежуточный режим. По мере приближения температуры стенки к температуре горения как со стороны более низких, так и со стороны более высоких температур постепенно утрачиваются свойства одного из двух предельных режимов, рассмотренных выше, и приобретаются свойства другого. По результатам расчетов была построена зависимость полного времени нестационарного процесса t_0 от температуры стенки — см. рис. 4.14. Как и следовало ожидать, минимум t_0 имеет место при $z=1$ $(T_s=T_b)$.

Отметим также, что в ряде работ [61—63] для качественного исследования нестационарных задач теории нормального распространения пламени применялся приближенный метод интегральных соотношений или метод профилирования. Этот метод, развитый в теории пограничного слоя Карманом и Польгаузеном, был впервые применен в теории нормального распространения пламени Марблом (F. E. Marbl) и Адамсоном (T. C. Adamson) [61], а затем широко использовался Сполдингом [62]. В работе [62] метод интегральных соотношений был применен для решения задачи о распаде температурной «ступеньки» (начальная температура — температура сгорания) в горючей смеси газов, о воспламенении горючей смеси накаленной стенкой с последующим изучением выхода на стационарный режим горения, о «соударении» двух одномерных пламен и других вопросов. Сравнение полученных приближенных решений с результатами численного интегрирования исходных уравнений показало, что метод интегральных соотношений позволяет получить решение с 20%-ной точностью.

Суть метода интегральных соотношений состоит в том, что строится решение, удовлетворяющее не самим дифференциальным уравнениям, а интегральным соотношениям, которые получаются в результате интегрирования исходных уравнений по пространственной координате. Интегралы по узким погранслойным областям оцениваются посредством задания в этих областях приближенных, физически оправданных распределений, содержащих один (или несколько) неизвестных параметров, которые представляют собой функции времени. В результате исходное уравнение (или система уравнений) сводится к обыкновенному дифференциальному уравнению (или системе урав-

нений) относительно неизвестного параметра (параметров), т. е. задача существенно упрощается. Конечно, точность полученного решения во многом зависит от того, насколько удачно «профилируется» распределение величин в погранслойной области. Метод интегральных соотношений нашел также широкое применение в теории горения твердых топлив [64, 65]. Отметим, что сейчас в связи с высоким уровнем развития асимптотических и численных методов метод интегральных соотношений играет скорее подчиненную роль, он применяется в основном для контроля при выполнении численных расчетов.

Стационарная волна горения как автомодельное решение второго рода

Решения типа бегущих волн играют важную роль в различных областях математической физики (ударные, акустические волны, солитонные решения уравнения Кортевега де Фриза и др.). К этому классу решений относятся и стационарное распространение ламинарного фронта пламени. В этой главе было показано, что в широком классе начальных условий решение системы уравнений теории горения, включающей уравнения диффузии и теплопроводности с учетом потребления вещества и выделения тепла в результате химического превращения, имеет промежуточную асимптотику вида $f\,(x+u_n t+\text{const})$. «Промежуточность» асимптотики состоит в том, что решение типа бегущей волны устанавливается за времена, большие по сравнению со временем формирования стационарной структуры пламени, но малые по сравнению с временем протекания реакции в сосуде.

Подчеркнем еще раз, что существование решения типа бегущей волны является следствием трансляционной инвариантности задачи по времени и пространственной координате, когда система «забывает» исходные условия, породившие волну химического превращения. Поскольку система и граничные условия не зависят ни от x, ни от t, сдвиг по x или по t переводит одно решение в другое. Отсюда следует существование комбинации двух сдвигов Δx и $u_n \Delta t$, переводящей решение само в себя при определенном значении u_n. Этот факт непосредственно указывает на инвариантный характер явления распространения пламени.

Действительно, как было показано в § 1 этой главы, решение типа бегущей волны $f\,(x+u_n t+\text{const})$ может быть записано в автомодельной форме с показателем автомодельности, равным нормальной скорости распространения пламени (см. формулу (1. 7)).

Как известно (см. [9—12]), существует два класса автомодельных решений. Автомодельные решения первого рода обладают тем свойством, что показатель автомодельности (u_n) определяется из соображений размерности или из законов сохранения. В автомодельных решениях второго рода показатель автомодельности не может быть найден таким образом и определяется в результате решения специальной задачи на собственные значения. Таким образом, решение задачи о распространении пламени можно классифицировать как бегущую волну — в других переменных как автомодельное решение второго рода.

К этому вопросу можно подойти и с иной точки зрения. Отвлекаясь от структуры фронта пламени, можно рассматривать его как поверхность газодинамического разрыва, на которой скачком изменяются температура, концентрации, скорость газа, его плотность, давление. Существуют газодинамические разрывы двух различных типов [1]. Для определения скорости распространения разрывов первого типа достаточно написать законы сохранения на скачке, сама структура скачка подстраивается к начальному (до скачка) и конечному (после скачка) состояниям вещества; для разрывов

второго типа законов сохранения на скачке оказывается недостаточно, и необходимо изучать внутреннюю структуру волны. Именно внутренняя структура волны определяет скорость распространения разрывов второго типа. Согласно этой классификации, фронт пламени является газодинамическим разрывом второго типа: собственное значение u_n определяется из условий существования инвариантного решения для структуры пламени в целом, т. е. при удовлетворении уравнений и граничных условий — условий сохранения. Спектр задачи о пламени может иметь различную природу. Так, мы видим, что в задаче о распространении цепного изотермического пламени он является непрерывным — $u_n \geqslant 2\sqrt{DF'(0)}$, а в задаче о тепловом пламени дискретным — состоит из одного значения.

§ 6. Диффузионно-тепловая устойчивость ламинарных пламен

Исследования переходных режимов распространения пламени от очага воспламенения до установления стационарной структуры пламени, перемещающегося в пространстве горючей смеси с постоянной скоростью, о которых рассказывалось в предыдущем параграфе, позволяют определить, является ли устойчивым или неустойчивым стационарное решение краевых задач теории горения. В большинстве случаев при таких исследованиях приходится прибегать к численному решению системы уравнений теории горения*. Однако судить о возможности реализации того или иного стационарного режима горения можно, используя также аналитические методы исследования — подвергая анализу на устойчивость по отношению к малым возмущениям решения стационарных уравнений. Если в результате такого исследования оказывается, что стационарное решение неустойчиво, то оно не может осуществиться в действительности: любые сколь угодно малые возмущения, которые всегда имеются в системе, приводят к уходу процесса от рассматриваемого режима распространяющейся с постоянной скоростью волны горения.

Анализ устойчивости стационарных состояний методом малых возмущений отличается достаточной простотой и удобством. Вместе с тем следует подчеркнуть его ограниченность, он не дает возможности получить, например, такую важную информацию, которую дает метод решения задачи Коши: при каких условиях воспламенения реализуется тот или иной устойчивый режим, или, другими словами, какова область его «притяжения» среди всевозможных начальных условий. Кроме того, в случае неустойчивости к малым возмущениям остается открытым вопрос о нелинейных явлениях и о том возмущенном несимметричном движении, которое возникает в результате потери устойчивости. Отметим также, что ответ об устойчивости решения, полученный методом малых возмущений, доказывает лишь устойчивость в малом, анализируемое стационарное решение может оказаться неустойчивым по отношению к возмущениям конечной амплитуды (нелинейная неустойчивость). Естественно, остаются вне рамок исследования время выхода решения на стационарный режим и другие характеристики нестационарного

* В настоящее время хорошо развиты численные методы решения в основном одномерных нестационарных задач. Большой интерес вызывает также поведение пространственных возмущений, для анализа которого необходимо решение двух- и трехмерных нестационарных задач с произвольными несимметричными начальными условиями. Однако такие задачи до сих пор трудны для численного интегрирования.

процесса, предшествующего стационарному распространению фронта пламени.

Исчерпывающее изложение метода малых возмущений применительно к газодинамическим задачам с горением имеется в монографии Б. В. Раушенбаха [66]. Поэтому мы не будем останавливаться здесь подробно на идеологии этого метода, имея в виду также, что читатель, ознакомившись с практическим применением метода малых возмущений к конкретным задачам, рассмотренным ниже, получит достаточно полное представление о его особенностях. Напомним, что метод малых возмущений уже использовался нами во второй главе при исследовании устойчивости решений стационарной теории теплового взрыва.

Одномерная устойчивость распространения пламени в случае Le=1

Сначала рассмотрим одномерную диффузионно-тепловую устойчивость пламени при подобии распределений температуры и концентрации ($D=\varkappa$ или $\mathrm{Le}=1$).

Термин «диффузионно-тепловая устойчивость» означает, что изучается влияние процессов молекулярного переноса на устойчивость пламени (качественно о возможных причинах возникновения неустойчивости было рассказано в первой главе). Газодинамические факторы, которые также существенно влияют на устойчивость пламени, в этом исследовании исключаются в целях получения простого и наглядного результата.

Как было показано в § 1, в предположении равенства коэффициентов диффузии и температуропроводности тепловое распространение плоского пламени описывается одним уравнением теплопроводности с источником тепла

$$\frac{\partial T}{\partial t}=\varkappa\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\Phi(T), \qquad (6.1)$$

где T — температура, x — координата, отсчитываемая по нормали к фронту пламени, t — время, $\varkappa$ — коэффициент температуропроводности смеси, предполагаемый постоянным, $\Phi(T)$ — скорость тепловыделения, график зависимости которой от приведенной температуры изображен на рис. 4.3.

При распространении пламени с постоянной скоростью распределение температуры — решение (6. 1) — имеет вид: $T=T^0(\xi)$, $\xi=x+u_nt$, где функция $T^0(\xi)$ удовлетворяет уравнению

$$u_n\frac{dT^0}{d\xi}=\varkappa\frac{d^2T^0}{d\xi^2}+\Phi(T^0), \qquad (6.2)$$

а величина скорости распространения пламени u_n единственным образом определяется из условия $T^0(-\infty)=T_0$, $T^0(\infty)=T_b$.

Предположим, что начальное распределение температуры соответствует исследуемому стационарному решению ($u_n=\mathrm{const}$) с некоторой малой добавкой $\varepsilon h(x)$, где ε — малый параметр, а $h(x)$ — ограниченная функция, равная нулю вне некоторого отрезка оси x. Обратим внимание читателя на специфику определения одномерной устойчивости ламинарного пламени [67]. В силу инвариантности всей постановки задачи относительно сдвига по координате x определение устойчивости также должно быть инвариантным относительно этого преобразования. Кроме того, важно иметь в виду асимптотический характер решения для ламинарного пламени. С учетом асимптотического установления стационарного состояния вовсе не обязательно, чтобы после возмущения распределение температуры стремилось к невозмущенному стационарному состоянию; вполне достаточно, чтобы это распределение стремилось к сдвинутому по координате стационарному распределению $T^0(\xi+\xi_0)$, ξ_0 — константа сдвига. При малых возмущениях ее можно счи-

тать пропорциональной малому параметру ε, т. е. $\xi_0=\delta\varepsilon$. На рис. 4.15 кривая *1* отвечает исходному стационарному состоянию, пунктиром показано возмущение, кривая *2* отвечает предельному состоянию возмущенного решения; рассматриваемую ситуацию следует квалифицировать как соответствующую устойчивому решению.

Таким образом, стационарное решение $T^0(\xi)$ считается устойчивым, если возмущенное решение $T(x, t)$ представляется в виде

$$T(x, t)=T^0(\xi+\delta\varepsilon)+\varepsilon h(\xi, t), \tag{6. 3}$$

где $h(\xi, t)\to 0$ при $t\to\infty$. Разлагая $T^0(\xi+\delta\varepsilon)$ в ряд по малому параметру ε и пренебрегая членами порядка выше первого, представим соотношение (6. 3) в виде

$$T(x, t)=T^0(\xi)+\delta\varepsilon\frac{dT^0}{d\xi}+\varepsilon h(\xi, t). \tag{6. 4}$$

Заметим, что в работе [68] применялось обычное определение устойчивости: стационарное решение $T_0(\xi)$ считалось устойчивым, если представленное в виде

$$T(x, t)=T^0(\xi)+\varepsilon h(\xi, t) \tag{6. 5}$$

возмущенное решение обладает свойством $h(\xi, t)\to 0$ при $t\to\infty$. Согласно приведенным соображениям это определение устойчивости является слишком жестким: при его использовании в разряд неустойчивых попадают решения, устойчивые по своему физическому смыслу, получающиеся из исходного решения простым сдвигом — изменением начала отсчета пространственной координаты. На самом деле, для обеспечения устойчивости необходимо затухание не всех компонентов возмущения, а только компонентов, ортогональных к $dT^0/d\xi$. Неверное определение устойчивости в работе [68] привело к ошибочным результатам.

Переходя к подвижным переменным (системе координат, движущейся со скоростью распространения пламени) $\xi=x+u_nt$, t, преобразуем уравнение (6. 1) к виду

$$\frac{\partial T}{\partial t}+u_n\frac{\partial T}{\partial\xi}=\varkappa\frac{\partial^2 T}{\partial\xi^2}+\Phi(T). \tag{6. 6}$$

Полагая $T=T^0(\xi)+T'(\xi, t)$, $|T'|\ll T^0(\xi)$ (T' — малое возмущение), ограничиваясь членами первого порядка и используя уравнение (6. 2), которому удовлетворяет $T^0(\xi)$, получим для возмущения распределения температуры $T'(\xi, t)$ линейное уравнение

$$\frac{\partial T'}{\partial t}+u_n\frac{\partial T'}{\partial\xi}=\varkappa\frac{\partial^2 T'}{\partial\xi^2}+T'\frac{d\Phi}{dT}(T^0). \tag{6. 7}$$

Решение (6. 7) будем искать методом Фурье в виде $T'=\tilde{T}(t)\Psi(\xi)$; получим

$$\tilde{T}=Ce^{-\lambda t}\Psi(\xi, \lambda), \tag{6. 8}$$

где λ — константа разделения пространственной и временной части решения, а функция $\Psi(\xi, \lambda)$ является собственной функцией уравнения

$$-u_n\frac{d\Psi}{d\xi}+\varkappa\frac{d^2\Psi}{d\xi^2}+\left[\lambda+\frac{d\Phi}{dT}(T^0)\right]\Psi=0 \tag{6. 9}$$

(решением краевой задачи Штурма—Лиувилля [69, 70]), обращающейся в нуль при $\xi=\pm\infty$ быстрее любой степени.

Доказательство устойчивости сведено теперь к доказательству того, что все собственные значения оператора

$$-u_n\frac{d}{d\xi}+\varkappa\frac{d^2}{d\xi^2}+\frac{d\Phi}{dT}(T^0) \tag{6.10}$$

неотрицательны (заметим, что оператор (6. 10) несамосопряженный).

В силу инвариантности задачи к пространственному сдвигу нуль заведомо является собственным значением оператора (6. 10). Действительно, общий

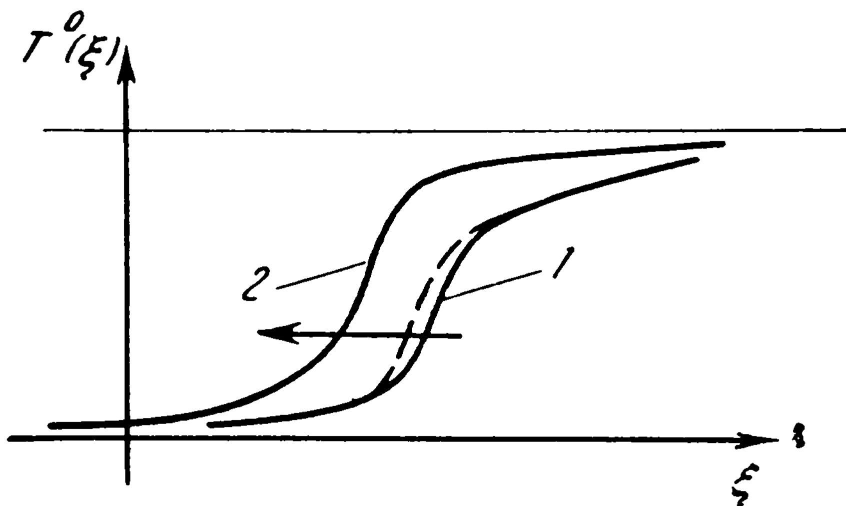


Рис. 4.15

К определению одномерной устойчивости ламинарного фронта пламени

вид решения уравнения для возмущения можно представить в виде ряда по собственным функциям краевой задачи (6. 9), которая, как известно [69, 70], обладает полной системой собственных функций:

$$T=T^0(\xi)+\sum_i C_i e^{-\lambda_i t}\Psi_i(\xi) \tag{6.11}$$

(C_i — константы). Сопоставим теперь (6. 11) с соотношением (6. 4). Для того чтобы в ряду в (6. 11) имелся бы не зависящий от времени член, одно из значений λ_i должно равняться нулю.

Положим в (6. 9) $\lambda=0$ и найдем собственную функцию, отвечающую этому значению собственного числа. Для этого достаточно сопоставить получившееся уравнение с уравнением, следующим из (6. 2) при его дифференцировании по ξ:

$$u_n\frac{dS}{d\xi}=\varkappa\frac{d^2S}{d\xi^2}+S\frac{d\Phi}{dT}, \qquad S=\frac{dT^0}{d\xi}, \tag{6.12}$$

и убедиться в том, что, кроме этих уравнений, совпадают еще и граничные условия. Таким образом, $S=dT^0/d\xi=\Psi(\xi, 0)$ является собственной функцией задачи, соответствующей собственному значению, равному нулю. Этот вывод, впрочем, следует и при сопоставлении соотношений (6. 11) и (6. 4).

Определим теперь номер i собственного числа $\lambda_i=0$ по виду соответствующей ему собственной функции. Предварительно приведем оператор (6. 10) к самосопряженному виду. С этой целью введем в рассмотрение функцию $\Psi(\xi, \lambda)=\chi(\xi, \lambda)\exp(\xi u_n/2\varkappa)$ и преобразуем уравнение (6. 9) к виду

$$\varkappa\chi''(\xi, \lambda)+\left[\lambda+\frac{d\Phi}{dT}(T^0)-\frac{u_n^2}{4\varkappa}\right]\chi(\xi, \lambda)=0, \tag{6.13}$$

отвечающему самосопряженному оператору

$$\varkappa \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{d\Phi}{dT}(T^0) - \frac{u_n^2}{4\varkappa}. \tag{6.14}$$

Собственная функция оператора (6. 14), соответствующая $\lambda=0$, есть

$$\chi(\xi,\ 0) = \Psi(\xi,\ 0)\exp(-\xi u_n/2\varkappa). \tag{6.15}$$

Распределение температуры во фронте ламинарного пламени монотонно (см. первый параграф этой главы), поэтому функция $dT^0/d\xi$ не имеет нулей внутри отрезка и обращается в нуль при $\xi=\pm\infty$. Это же свойство относится и к функции $\chi(\xi,\ 0)$, если только функция $dT^0/d\xi$ при $\xi \to -\infty$ стремится к нулю достаточно быстро, быстрее, чем $\sim\exp(\xi u_n/2\varkappa)$. Это условие соблюдается, так как при $\xi \to -\infty$ в пламени распределение температуры является михельсоновским, отвечающим зоне прогрева пламени, т. е. $dT^0/d\xi \sim \sim\exp(\xi u_n/\varkappa)$.

Таким образом, нуль является собственным значением оператора (6. 14), причем собственная функция, соответствующая этому собственному значению, обращается в нуль только на концах отрезка краевой задачи. Как известно [69, 70], собственная функция, не имеющая ни одного нуля, кроме как на концах, соответствует нижнему собственному значению, так что $\lambda=0$ является нижним собственным значением операторов (6. 10), (6. 14). Следовательно, отрицательных собственных значений эти операторы не имеют, стационарное распределение температур в ламинарном пламени устойчиво.

Стоит отметить, что проведенное исследование одномерной устойчивости, выполненное в работе [67], является примером исследования, в котором доказано существование полной системы собственных функций, что удается доказать далеко не всегда.

Результаты работы [67] были дополнены Я. И. Канелем [48], который нашел ограничения на вид начальных возмущений, которые приводят к «жесткой» устойчивости пламени (в смысле определения (6. 5)) или же вызывают параллельный перенос фронта пламени в пространстве.

Таким же методом, каким было выполнено исследование устойчивости теплового распространения пламени, можно исследовать устойчивость изотермического волнового распространения цепной химической реакции, рассмотренного ранее в этой главе.

В этом случае в аналоге уравнения (6. 13) в квадратных скобках появляется разность $dF/d\alpha\ (\alpha^0)-(u_n^2/4D) \leqslant 0$ (в силу условия (4. 14), возникающего при исследовании стационарной задачи). Используя это обстоятельство, можно использовать теорему теории краевых задач типа Штурма—Лиувилля [69, 70], утверждающую, что для краевой задачи

$$\frac{d^2 f}{d\xi^2} + [\lambda - q(\xi)] f = 0 \tag{6.16}$$

при $q(\xi) > 0$ всегда существует по крайней мере одно отрицательное собственное значение.

Таким образом, при всех возможных скоростях распространения изотермического пламени, удовлетворяющих строгому неравенству

$$\frac{dF}{d\alpha}(\alpha^0) - \frac{u_n^2}{4D} < 0, \tag{6.17}$$

решение стационарной задачи оказывается неустойчивым. При знаке равенства справедливы все рассуждения, приведенные в случае теплового рас-

пространения пламени, при этом следует только обратить внимание читателя на необходимость строгого исследования асимптотики решения при $\xi \to -\infty$. Сделаем еще одно замечание об исследовании одномерной устойчивости теплового распространения пламени. В приведенном исследовании неявно предполагалось, что возмущение температуры не вызывает возмущения полной энтальпии; одновременно с возмущением температуры накладывается возмущение концентрации реагирующего компонента, такое, что

$$\bar{H} = \int c dT + Qa = H_b = \text{const}. \tag{6.18}$$

Только в этом случае можно пользоваться при исследовании одним уравнением теплопроводности. Это, однако, не ограничивает общности анализа: если возникло возмущение полной энтальпии, то оно быстро рассасывается со временем. Действительно, возмущение полной энтальпии $\bar{H}'$ удовлетворяет линейному уравнению теплопроводности (оно получается в результате сложения уравнения теплопроводности с уравнением диффузии, умноженным на Q)

$$\frac{\partial \bar{H}'}{\partial t} + u_n \frac{\partial \bar{H}'}{\partial \xi} = \varkappa \frac{\partial^2 \bar{H}'}{\partial \xi^2}, \tag{6.19}$$

решение которого

$$\bar{H}'(\xi, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \varkappa t}} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{H}_0'(\xi') e^{-\frac{(\xi - u_n t - \xi')^2}{4\varkappa t}} d\xi' \tag{6.20}$$

($\bar{H}_0'(\xi)$ — начальное возмущение энтальпии) затухает во времени.

Распространение пламени в среде со слабо возмущенной начальной температурой

Используя результаты исследования одномерной устойчивости теплового распространения пламени, можно решить задачу о распространении пламени в среде со слабо возмущенной начальной температурой [71]. При этом предполагается, что соответствующим образом возмущено и распределение концентрации, так что суммарная энтальпия не меняется.

Пусть в начальный момент времени распределение температуры описывается функцией $T(0, x)$, изображенной на рис. 4.16, *а*. Фронту пламени отвечает область OAB; справа от точки O находятся горячие продукты реакции, слева — исходная холодная горючая смесь, не возмущенная пламенем. В передней части фронта пламени, в области BA, реакция практически не идет, и решение описывается михельсоновским распределением

$$T^0(x) = T_0 + A \exp(xu_n/\varkappa) \qquad (A - \text{const}). \tag{6.21}$$

Перед фронтом пламени в области DC задано начальное возмущение

$$T = T_0 + \varepsilon h(x), \tag{6.22}$$

причем $h(x) \equiv 0$ вне этой области. Величиной экспоненты $\exp(xu_0/\varkappa)$ в области DC можно пренебречь.

С помощью теории возмущений установим вид распределения температуры после того, как пламя пройдет через возмущенную область, спустя время $t = t_1 > DO/u_n$. На рис. 4.16, *б* пунктиром показано невозмущенное положение пламени в момент времени t_1, т. е. $T^0(x + u_n t_1)$. Это распределение имело бы место в отсутствие возмущения при $h(x) \equiv 0$. На самом деле, вследствие воздействия возмущения должно возникнуть распределение

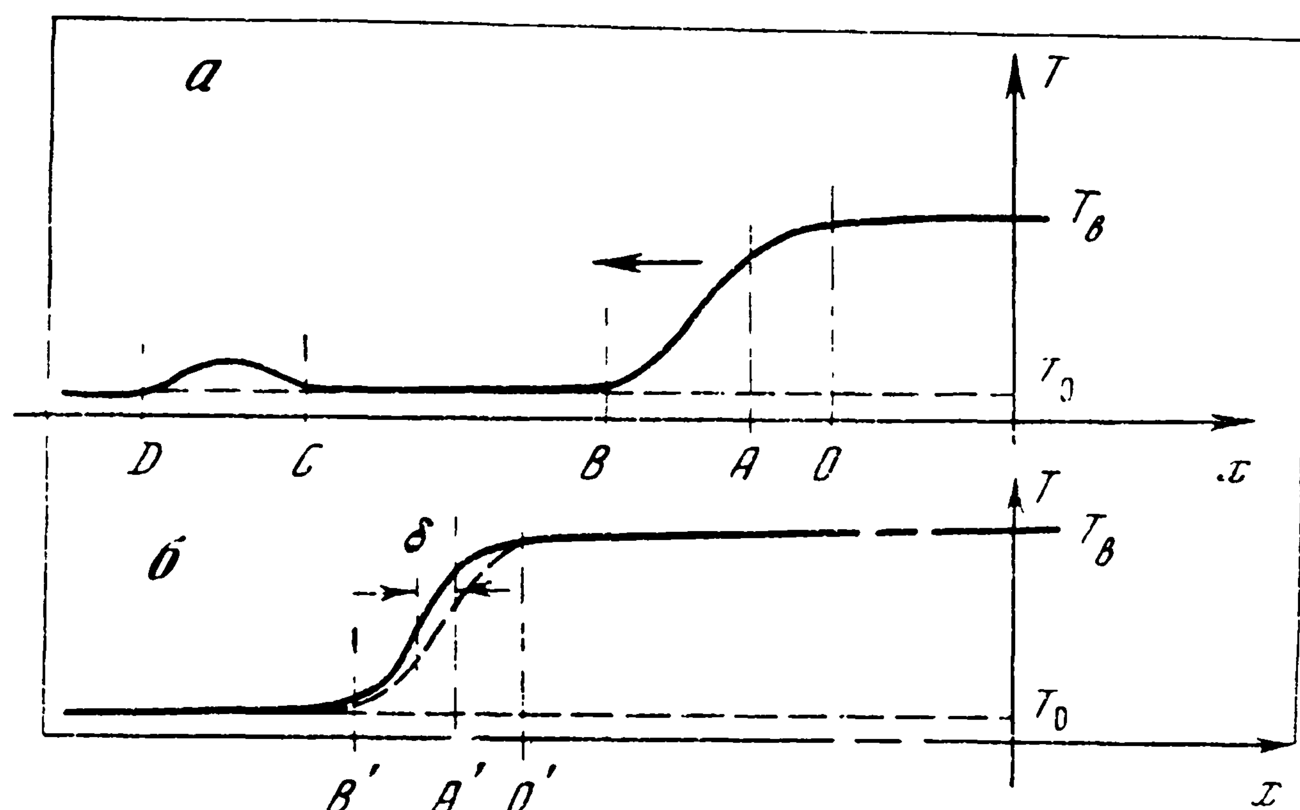


Рис. 4.16

Распространение пламени в среде со слабо возмущенной температурой

а — начальное распределение температуры при $t=0$ (показаны возмущение температуры в области *CD* и фронт пламени в области *BAO*) и *б* — распределение температуры спустя время t_1 (сплошной линией показан возмущенный фронт пламени, пунктиром — профиль температуры, который имел бы место в отсутствие начального возмущения в области *CD*)

$T(x, t_1)$, отличающееся от $T^0(x+u_n t_1)$ сдвигом влево на некоторую величину δ (оно показано на рис. 4.16, *б* сплошной линией). Этот сдвиг получается за счет того, что возмущение $\varepsilon h(x)$ возбуждает первую, неубывающую ($\lambda_1=0$) гармонику с амплитудой δ:

$$T(x, t) = T^0(x+u_n t+\delta\varepsilon) = T^0(x+u_n t)+\delta\varepsilon\frac{dT^0}{d\xi}. \qquad (6.23)$$

Амплитуду δ можно найти, разлагая начальное возмущение по собственным функциям теории возмущений. При проведении вычислений также нужно учитывать, что в стандартной формуле для амплитуд C_i разложения возмущения по ортогональным функциям должны быть использованы собственные функции самосопряженного оператора (6.14). Поэтому

$$C_i = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \tilde{h}(x)\chi_i(x)\,dx \Bigg/ \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \chi_i^2(x)\,dx,$$

$$\tilde{h}(x) = h(x)\exp(-xu_n/2\varkappa), \qquad \chi_i(x) = \Psi_i(x)\exp(-xu_n/2\varkappa). \qquad (6.24)$$

Подставляя в (6.24) $\Psi_1=dT^0/d\xi$ и учитывая, что интеграл в числителе отличен от нуля только в области *CD*, где $\Psi_1 \sim Au_n\varkappa^{-1}\exp(xu_n/2\varkappa)$, получим амплитуду разложения при первой собственной функции

$$\delta = \frac{u_n A}{\varkappa}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} h(x)\,dx \Bigg/ \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\left(e^{-xu_n/2\varkappa}\frac{dT^0}{d\xi}\right)^2 dx. \qquad (6.25)$$

Здесь $dT^0/d\xi$ берется в момент $t=0$, когда $\xi=x$.

Вычисление проведено в предположении, что энергия активации химической реакции в пламени велика, поэтому распределение температуры в пламени отвечает михельсоновскому распределению в зоне прогрева: шириной зоны реакции по сравнению с шириной зоны прогрева пренебрегаем.

С другой стороны, смещение пламени на величину δ по сравнению с невозмущенной задачей естественно описывается в терминах зависимости скорости пламени от начальной температуры. Входящая в предыдущие формулы величина нормальной скорости распространения пламени u_n является функцией начальной температуры $-u_n = u_n(T_0)$ при заданной зависимости $\Phi(T)$. Если, сохраняя $\Phi(T)$, варьировать T_0*, то путь, пройденный фронтом пламени за время t_1, равен

$$L_1 = \int_0^{t_1} u_n dt = \int_{OD} u_n [T_0 + \varepsilon h(x)] \frac{dx}{u_n} = u_n (T_0) t_1 +$$
$$+ \varepsilon \frac{1}{u_n} \frac{du_n}{dT_0} \int_{-\infty}^{+\infty} h(x)\, dx = L_0 + \varepsilon\delta \quad (L_0 = u_n t_1). \tag{6.26}$$

Заметим, что, вообще говоря, скорость пламени зависит не только от $T_0(x)$, но и от производных $\partial^n T_0 / \partial x^n$. Однако в линейном приближении все эти производные могут входить только в первой степени, так что для локализованного возмущения $\varepsilon h(x)$, показанного на рис. 4.16, *а*, интегралы $\int (\partial^n / \partial x^n)\, dx$ равны нулю.

Сопоставляя выражения для δ из (6.25) и (6.26), получим нетривиальный результат — производную скорости пламени по начальной температуре, выраженную через невозмущенное решение при данном значении T_0:

$$\frac{du_n}{dT_0} = \frac{u_n^2}{\varkappa} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{dT^0}{dx} \bigg|_{t=0} \right)^2 \frac{dx}{A \exp(xu_n/\varkappa)} \right]^{-1}. \tag{6.27}$$

Здесь интеграл сходится при $x \to -\infty$, так как $(dT^0/dx)^2 \sim \exp(2u_n x/\varkappa)$ при этом предельном переходе обращается в нуль быстрее, чем знаменатель подынтегральной функции. При $x \to \infty$ сходимость интеграла очевидна.

Следует отметить, что в спектре возмущенной одномерной задачи собственное число $\lambda_1 = 0$ является изолированной точкой спектра, а остальные собственные значения образуют сплошной спектр, расположенный от $\lambda = u_n^2/4\varkappa$ до бесконечности (см. следующий раздел). Это обстоятельство позволяет утверждать, что за фронтом пламени, переместившимся в область $B'A'O'$, не остается возмущения. (Если бы задача имела собственные значения, сколь угодно близкие к нулю ($\lambda \to +0$), то через время t_1 они не успели бы затухнуть.)

Подчеркнем значение исследований одномерной устойчивости ламинарных пламен. Анализ одномерных возмущений необходим для выяснения непротиворечивости одномерной модели пламени в том смысле, что установившийся режим распространения пламени с постоянной скоростью получается как предельный при возникновении горения из некоторого произвольного очага воспламенения. Кроме того, анализ одномерной устойчивости является важным этапом при исследовании устойчивости пламени к искрив-

* Вариация T_0 без изменения $\Phi(T)$ означает, что одновременно с начальной температурой варьируется и начальная концентрация реагирующего вещества таким образом, чтобы конечная температура оставалась неизменной, т. е. при вариации сохраняется подобие полей температуры и концентрации (ср. с замечанием о постоянстве полной энтальпии в конце предыдущего раздела).

лениям фронта, к которому мы и переходим. Полученные в следующем разделе результаты позволят также проанализировать вопрос об одномерной устойчивости фронта пламени в случае $\mathrm{Le} \neq 1$ — при отсутствии подобия полей концентрации и температуры.

Влияние диффузии и теплопроводности на устойчивость фронта пламени к пространственным возмущениям

В § 4 главы 1 было уже дано качественное объяснение того, каким образом процессы диффузии и теплопроводности могут приводить к неустойчивости искривленного фронта пламени. Было рассмотрено влияние искривления фронта на отвод из зоны химической реакции выделяющегося в ней тепла и на приток к ней реагирующего вещества (см. рис. 1.35). Если учитывать только теплопроводность газа, то участки пламени, выпуклые по отношению к исходной горючей смеси, оказываются в невыгодных условиях: тепло от таких участков расходуется на прогрев большего объема газа, чем в плоском пламени; для вогнутых участков ситуация обратная. Поэтому температура в зоне реакции для выпуклых участков понизится, а для вогнутых возрастет и соответственно также изменится скорость пламени, что приведет к его стабилизации. Диффузия, как следует из подобных соображений, напротив, оказывает дестабилизирующее действие. Таким образом, следует ожидать, что устойчивость пламени по отношению к пространственным искривлениям фронта должна зависеть от соотношения между молекулярными коэффициентами диффузии и теплопроводности. В этом разделе мы дадим количественную теорию этого явления — рассчитаем закон нарастания или затухания возмущений в пламени в зависимости от соотношения D и $\varkappa$ и от химической кинетики реакции горения.

В предположении сильной температурной зависимости скорости химической реакции (большой энергии активации) зону химической реакции будем считать узкой по сравнению с михельсоновской зоной подогрева и диффузии. Это позволяет избавиться в основных уравнениях от функций, описывающих скорость химической реакции, а условия, накладываемые химическим превращением, учесть в граничных условиях на поверхности реакции. Уравнения теплопроводности и диффузии в веществе, движущемся с постоянной скоростью слева направо вдоль оси x (система координат связана с невозмущенным пламенем), имеют вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -u_n \frac{\partial T}{\partial x} + \varkappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right), \qquad (6.28)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -u_n \frac{\partial a}{\partial x} + D \left(\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 a}{\partial y^2} \right) \qquad (6.29)$$

(трехмерные возмущения могут быть сведены к двумерным, так что, не уменьшая общности, задачу можно считать двумерной). Здесь x — координата, отсчитываемая по перпендикуляру от невозмущенной поверхности пламени, y — координата, направленная вдоль этой поверхности, t — время. При анализе пренебрегаем для упрощения задачи влиянием гидродинамики на пламя: возмущенное движение газа не рассматривается, плотность газа считается постоянной. Значение коэффициентов переноса температуропроводности $\varkappa$ и диффузии D полагаем постоянными.

Зону химической реакции рассматриваем как поверхность слабого газодинамического разрыва, на которой имеет место разрыв потока вещества и потока тепла, а температура и концентрация на этой поверхности непрерывны.

Пусть $x=x_f(y, t)$ — координата зоны реакции. Обозначим через $\partial/\partial n$ производную по нормали к поверхности $x=x_f(y, t)$; тогда на поверхности зоны химической реакции имеем следующие условия:

$$a\big|_{x_f-0}=a\big|_{x_f+0}, \qquad T\big|_{x_f-0}=T\big|_{x_f+0}, \tag{6.30}$$

$$\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial n}\Big|_{x_f+0}-\frac{\partial T}{\partial n}\Big|_{x_f-0}\right)+Q\rho D\left(\frac{\partial a}{\partial n}\Big|_{x_f+0}-\frac{\partial a}{\partial n}\Big|_{x_f-0}\right)=0, \tag{6.31}$$

где λ — коэффициент теплопроводности ($\lambda=\varkappa\rho c$), Q — тепловой эффект реакции.

Формально эти уравнения можно получить путем интегрирования уравнений типа (6. 28) и (6. 29) с функциями источников и стоков, представляющими тепловыделение и расходование вещества при химической реакции, если устремить затем к нулю толщину зоны реакции. Уравнения (6. 30) представляют собой следствия конечности потоков, уравнение (6. 31) отвечает условию сохранения энергии и получается после почленного сложения уравнений теплопроводности и диффузии с коэффициентами, обеспечивающими уничтожение членов, зависящих от химической реакции.

Поскольку a — концентрация вещества, находящегося в недостатке, то $a\equiv 0$ при $x>x_f$ и, следовательно,

$$a\big|_{x_f+0}=a\big|_{x_f-0}=0, \qquad \frac{\partial a}{\partial n}\Big|_{x_f+0}=0. \tag{6.32}$$

Рассмотрим предельный случай такой кинетики реакции, при которой ширина зоны реакции стремится к нулю, причем одновременно стремится к нулю и средняя концентрация реагента внутри зоны, но так, что количество вещества m, сгорающего в единицу времени, остается конечным (этот предел отвечает бесконечному возрастанию энергии активации химической реакции и предэкспоненциального множителя)

$$m=-\rho D\frac{\partial a}{\partial n}\Big|_{x_f-0}. \tag{6.33}$$

Концентрация реагирующего вещества в зоне реакции определяется из уравнения диффузии с реакцией и граничных условий (6. 32) при x_f+0. Величина m зависит от температуры в зоне реакции

$$T_r=T\big|_{x_f+0}=T\big|_{x_f-0}. \tag{6.34}$$

Отметим, что в случае $D=\varkappa$ имеет место точное подобие поля температуры и поля концентрации, причем не только для одномерной невозмущенной задачи, но и в общем случае (нестационарная двух- или трехмерная задача). При $D=\varkappa$ независимо от формы поверхности пламени окончание химической реакции (исчерпание горючего) происходит всегда при одной и той же температуре T_b — адиабатической температуре горения плоского пламени. В возмущенном пламени при $D\neq\varkappa$ температура T_r может отличаться от T_b.

Зависимость от T_r количества вещества, сгорающего в единицу времени, $m(T_r)$ считаем известной из рассмотрения структуры зоны химической реакции (см. предыдущие разделы)

$$m\sim\exp(-E/2RT_r). \tag{6.35}$$

Влияние концентрации в зоне реакции на скорость потребления реагирующего вещества m не учитываем, ограничиваясь условием $W(0, T)=0$, поскольку весь анализ проводится в предположении большой энергии активации (изменение скорости реакции обусловлено в основном изменениями температуры). Заметим, кстати, что скорость потребления вещества однозначно связана и прямо пропорциональна скорости передвижения зоны реакции относительно горючей газовой смеси лишь в случае движения плоского пламени с постоянной скоростью. В рассматриваемой задаче о возмущенном пламени такой пропорциональности нет.

Перейдем к использованию метода малых возмущений. Поверхность пламени зададим в виде периодического по y возмущения

$$x = x_f(y, t) = \varepsilon \exp(\omega t + iky), \qquad \omega = \omega_1 + i\omega_2, \tag{6.36}$$

где ε — малая величина, k и ω — волновое число и инкремент возмущения. Последний должен быть определен в результате решения задачи. Если окажется, что его действительная часть ω_1 положительна, то искривление фронта, а также возмущения всех остальных величин будут экспоненциально расти со временем, что говорит о неустойчивости решения. В граничных условиях на зоне реакции ввиду малости ε производная по нормали отличается от производной по x на величину порядка ε^2, которой пренебрегаем. Отметим, что ширина зоны химической реакции в расчетах считается бесконечно узкой, и поэтому мы вправе рассматривать только возмущения с достаточно большой длиной волны, для которых $2\pi/k \gg (RT_b/E)\,\varkappa/u_n$; однако длина волны может быть того же порядка, что и ширина зоны прогрева $\varkappa/u_n$.

Невозмущенное решение, отмечаемое индексом 0 наверху, имеет вид

$$T_1^\circ = T_0 + (T_b - T_0)\, e^{xu_n/\varkappa}, \qquad a_1^\circ = a_0 (1 - e^{xu_n/D}) \quad (x < 0); \tag{6.37}$$

$$T_2^\circ = T_b, \qquad a_2^\circ = 0 \quad (x > 0); \tag{6.38}$$

причем из (6.31) следует соотношение

$$c(T_b - T_0) = Qa_0. \tag{6.39}$$

Здесь и ниже индексом 1 отмечены величины слева от зоны реакции, индексом 2 — справа.

Возмущенные распределения для температуры и концентрации, так же как и форму искривленной поверхности зоны реакции, ищем в виде экспоненциальных зависимостей от времени

$$T_1 = T_1^\circ + T_1', \quad a_1 = a_1^\circ + a_1' \quad (x < 0); \qquad T_2 = T_2^\circ + T_2' \quad (x > 0); \tag{6.40}$$

где

$$\begin{aligned} T_1' &= g(T_b - T_0)\exp(r_1 x + iky + \omega t), \\ T_2' &= h(T_b - T_0)\exp(-r_2 x + iky + \omega t), \\ a_1' &= fa_0 \exp(r_3 x + iky + \omega t), \end{aligned} \tag{6.41}$$

величины f, g и h имеют порядок ε. Решения (6.41) должны удовлетворять линеаризованным уравнениям (6.28) и (6.29):

$$\frac{\partial T_i'}{\partial t} = -u_n \frac{\partial T_i'}{\partial x} + \varkappa\left(\frac{\partial^2 T_i'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_i'}{\partial y^2}\right) \quad (i = 1,\ 2), \tag{6.42}$$

$$\frac{\partial a_1'}{\partial t} = -u_n \frac{\partial a_1'}{\partial x} + D\left(\frac{\partial^2 a_1'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 a_1'}{\partial y^2}\right). \tag{6.43}$$

Уравнение диффузии имеет смысл рассматривать только слева от фронта реакции, так как в зоне реакции происходит полное выгорание реагирующего вещества и поэтому $a_2 \equiv 0$ и в условиях нестационарной задачи.

Подставляя выражения (6. 41) в уравнения (6. 42), (6. 43), получим квадратные уравнения относительно r_1, r_2, r_3, из которых найдем

$$r_{1,2} = \pm \frac{u_n}{2\varkappa} + \sqrt{\frac{u_n^2}{4\varkappa^2} + k^2 + \frac{\omega}{\varkappa}}, \qquad r_3 = \frac{u_n}{2D} + \sqrt{\frac{u_n^2}{4D^2} + k^2 + \frac{\omega}{D}}. \tag{6.44}$$

Здесь знаки корней выбраны так, чтобы возмущения на большом удалении от фронта при $x = \mp \infty$ затухали (рассматривается вопрос о внутренней «спонтанной» устойчивости, присущей самому пламени, возмущение вдали от пламени отсутствует).

Линеаризируем теперь условия на поверхности фронта пламени, учитывая следующие соотношения, которые можно получить разложением в ряд по малой величине x_f:

$$T\Big|_{x=x_f} = T^0(x_f) + T'(x_f) = T^0(0) + \frac{dT^0}{dx}\Big|_0 \cdot x_f + T'(0) + o(\varepsilon^2),$$

$$\frac{\partial T}{\partial n}\Big|_{x=x_f} \approx \frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=x_f} = \frac{dT^0}{dx}\Big|_0 + \frac{d^2T^0}{dx^2}\Big|_0 \cdot x_f + \frac{\partial T'}{\partial x}\Big|_0 + o(\varepsilon^2), \tag{6.45}$$

$$a\Big|_{x=x_f} = \frac{da^0}{dx}\Big|_0 \cdot x_f + a'(0) + o(\varepsilon^2),$$

$$\frac{\partial a}{\partial n}\Big|_{x=x_f} = \frac{da^0}{dx}\Big|_0 + \frac{d^2a^0}{dx^2}\Big|_0 \cdot x_f + \frac{\partial a'}{\partial x}\Big|_0 + o(\varepsilon^2).$$

В результате условия (6. 30) и (6. 31) приобретают вид

$$\frac{da_1^0}{dx}\Big|_0 \cdot x_f + a_1'(0) = 0, \quad \frac{dT_1^0}{dx}\Big|_0 \cdot x_f + T_1'(0) = T_2'(0) = T_r - T_b, \tag{6.46}$$

$$\lambda\left(\frac{\partial T_2'}{\partial x}\Big|_0 - \frac{d^2T_1^0}{dx^2}\Big|_0 \cdot x_f - \frac{\partial T_1'}{\partial x}\Big|_0\right) = Q\rho D\left(\frac{d^2a_1^0}{dx^2}\Big|_0 \cdot x_f + \frac{\partial a_1'}{\partial x}\Big|_0\right).$$

Теперь используем зависимость скорости химической реакции от температуры. Из условия (6. 33) следует

$$\frac{m'}{m^0} = \left(\frac{d^2a_1^0}{dx^2}\Big|_0 \cdot x_f + \frac{\partial a_1'}{\partial x}\Big|_0\right) \Big/ \frac{da_1^0}{dx}\Big|_0. \tag{6.47}$$

С другой стороны, из (6. 35) найдем

$$\frac{m'}{m^0} = \frac{ET_2'(0)}{2RT_b^2}. \tag{6.48}$$

Приравнивая эти два выражения для вариации массовой скорости горения, получим

$$\left(\frac{d^2a_1^0}{dx^2}\Big|_0 \cdot x_f + \frac{\partial a_1'}{\partial x}\Big|_0\right) \Big/ \frac{da_1^0}{dx}\Big|_0 = z\frac{T_r - T_b}{T_b - T_0}, \qquad z = \frac{E(T_b - T_0)}{2RT_b^2}. \tag{6.49}$$

Здесь z — безразмерный интервал температуры в пламени, равный отношению $T_b - T_0$ к удвоенному характеристическому интервалу RT_b^2/E; рассматривается случай $z \gg 1$.

Подставляя (6.36) и решения (6.41) в условия (6.46), (6.49), получим однородную систему четырех линейных уравнений относительно четырех неизвестных ε, f, g, h:

$$\frac{u_n}{D}\varepsilon - f = 0, \qquad \frac{u_n}{\varkappa}\varepsilon + g - h = 0,$$

$$\frac{u_n^2}{\varkappa^2}\left(1 - \frac{\varkappa}{D}\right)\varepsilon + r_3\frac{D}{\varkappa}f + r_1 g + r_2 h = 0, \qquad \frac{u_n}{D}\varepsilon - r_3\frac{D}{u_n}f - zh = 0. \quad (6.50)$$

Система уравнений (6.50) имеет нетривиальное решение при равном нулю определителе, что дает характеристическое уравнение для определения инкремента ω в зависимости от волнового числа k, числа Льюиса $\mathrm{Le} = D/\varkappa$ и безразмерного интервала температуры z:

$$\sqrt{1 + \Omega + K^2}\,(1 - \mathrm{Le}\,z - \sqrt{1 + \mathrm{Le}\,\Omega + \mathrm{Le}^2 K^2}) + $$
$$+ z(\mathrm{Le} - 1 + \sqrt{1 + \mathrm{Le}\,\Omega + \mathrm{Le}^2 K^2}) = 0. \quad (6.51)$$

Здесь введены безразмерные величины $\Omega = 4\varkappa\omega/u_n^2$, $K = 2\varkappa k/u_n$.

Заметим, что в соответствии с инвариантностью задачи относительно замены $K \to -K$ (нет предпочтительного направления оси y) уравнение (6.51) при такой замене сохраняется. Если бы возмущенные решения с самого начала отыскивались с учетом координаты z, то в (6.51) под K^2 следовало бы понимать квадрат длины волнового вектора: $K^2 = K_y^2 + K_z^2$; результат анализа при этом также остается прежним.

Решая систему уравнений (6.50) при условии (6.51), можно выразить начальные амплитуды ε, f, g, h через одну, например, амплитуду возмущения поверхности зоны реакции ε, которая, как это всегда имеет место в методе малых возмущений, остается неопределенной.

Рассмотрим случай длинноволновых возмущений $k \ll u_n/\varkappa$ ($K \ll 1$), длина волны которых больше михельсоновской ширины зоны прогрева. Производя в (6.51) разложение по малому K, получим

$$\mathrm{Re}\,\Omega = \Omega_1 = K^2[\mathrm{Le}(z - 1) - z], \qquad \mathrm{Im}\,\Omega = \Omega_2 = 0. \quad (6.52)$$

Так как z велико, то, пренебрегая единицей по сравнению с z при не очень малых (Le—1), найдем

$$\Omega_1 = K^2 z(\mathrm{Le} - 1), \qquad \Omega_2 = 0, \quad (6.53)$$

т. е. при $D > \varkappa$ имеем $\mathrm{Re}\,\Omega > 0$ и пламя неустойчиво, при $D < \varkappa$ имеем $\mathrm{Re}\,\Omega < 0$ и пламя устойчиво. Этот результат находится в соответствии с высказанным ранее качественным соображением о влиянии фактора $D/\varkappa$ на устойчивость. Скорость роста неустойчивых возмущений определяется температурной зависимостью скорости реакции — она пропорциональна энергии активации. Кроме того, отметим, что наиболее быстро растут во времени коротковолновые возмущения (относительно большие K).

В случае $D = \varkappa$ (Le=1) из формулы (6.51) получим

$$\Omega = -K^2 < 0 \quad (6.54)$$

(другое решение $\Omega = -1 - K^2$ затухает быстрее). В предыдущем разделе при исследовании одномерной устойчивости мы получили, что всегда имеется тривиальное решение с $\Omega_1 = 0$, а решений с $\Omega_1 > 0$ не имеется. Таким образом, при $D = \varkappa$ пламя обладает определенной устойчивостью как по отношению к пространственным возмущениям, так и одномерным,

приводящим к смещению фронта пламени параллельно самому себе; пространственные возмущения, т. е. искривления фронта пламени, всегда затухают полностью и, следовательно, не опасны с точки зрения возникновения неустойчивости.

Покажем, что этот результат справедлив и без использованного нами предположения о сильной температурной зависимости и бесконечно тонкой зоне химической реакции. Действительно, при $D=\varkappa$ в одномерной задаче мы имели для возмущения температуры T' уравнение (6. 7), а само решение получили в виде (6. 11) с $\lambda_1=0$, $\Psi_1=dT^0/d\xi$. В двумерном случае в правую часть уравнения (6. 7) добавится член $\varkappa\partial^2T'/\partial y^2$. Следовательно, решение (6. 11) превратится в решение двумерной задачи, если умножить второе слагаемое в правой части (6.11) на exp $(iky-\varkappa k^2t)$. В частности, не зависящее от времени решение одномерного уравнения перейдет в решение $(dT^0/dx)\times$ $\times$ exp $(iky-\varkappa k^2t)$, т. е. при $D=\varkappa$ точное решение задачи о двумерном возмущении (без каких-либо идеализирующих предположений о химической кинетике) имеет главное, медленнее всего затухающее решение с декрементом $\Omega_1=-K^2$. Это находится в полном согласии с результатом (6. 54), полученным приближенно в предположении узкой зоны реакции.

Ситуацию, при которой Ω вещественно и пропорционально K^2, можно описать как линейную зависимость скорости пламени от кривизны поверхности его фронта, которая характеризуется величиной второй производной $\partial^2x_f/\partial y^2$. Такое описание, предложенное Маркштейном (G. H. Markstein) [72], является феноменологическим, поскольку в действительности скорость распространения меняется в условиях, когда искривление поверхности пламени сопровождается согласованным изменением распределений температуры и концентрации с обеих сторон от тонкого фронта пламени. Следовательно, зависимость скорости пламени от кривизны устанавливается не мгновенно. С другой стороны, время установления, вероятно, невелико и подход Маркштейна позволяет рассматривать сложные, в том числе и трехмерные задачи, обходя процедуру Фурье-разложения и синтеза.

Константой Маркштейна μ называют коэффициент перед кривизной в зависимости скорости пламени u от кривизны поверхности

$$u=u_n^0\left(1+\frac{\mu}{R_c}\right), \qquad (6.55)$$

где u_n^0 — нормальная скорость распространения плоского фронта пламени, R_c — радиус кривизны фронта пламени.

Проведенное выше рассмотрение слабо искривленного фронта пламени позволяет вычислить константу Маркштейна. Для этого нужно использовать выражение (6. 36) для x_f и формулу (6 .52); следует учесть также, что для малых искривлений фронта $1/R_c=-\partial^2x_f/\partial y^2$. В результате получим

$$\mu=\frac{D}{u_n^0}\left(\frac{\varkappa-D}{D}z+1\right). \qquad (6.56)$$

При Le=1 имеем $\mu=\varkappa/u_n^0=D/u_n^0$, при Le $\neq$ 1 имеем $\mu=z\,(\varkappa-D)/u_n^0$.

Заметим, что для случая $D=\varkappa$ (Le=1) значение константы Маркштейна нетрудно получить из анализа уравнения распространения цилиндрического или сферического пламени [73]. Действительно, будем искать решение уравнения баланса тепловой энергии

$$\frac{\partial T}{\partial t}=\varkappa\frac{1}{r^\nu}\frac{\partial}{\partial r}r^\nu\frac{\partial T}{\partial r}+\Phi(T)=\varkappa\left(\frac{\partial^2T}{\partial r^2}+\frac{\nu}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right)+\Phi(T), \qquad (6.57)$$

записанного для цилиндрического ($\nu=1$) или сферического ($\nu=2$) случая, в виде $T=T(\xi)$, $\xi=r-ut$. Тогда уравнения принимают вид

$$-u\frac{dT}{d\xi}=\varkappa\frac{d^2T}{d\xi^2}+\varkappa\frac{\nu}{r}\frac{dT}{d\xi}+\Phi(T). \qquad (6.58)$$

Перенося второй член правой части этого уравнения в левую часть, убедимся, что в отличие от плоской задачи в левую часть вместо u_n^0 входит $u+(\varkappa\nu/r)$. Отсюда следует, что

$$u=u_n^0-\varkappa\frac{\nu}{r}. \qquad (6.59)$$

Поскольку $-\nu/r$ и есть кривизна фронта пламени, то константа Маркштейна $\mu=\varkappa=D$.

Идея о влиянии параметра $D/\varkappa$ на устойчивость фронта пламени по отношению к искривлениям его фронта была высказана в работе И. П. Дроздова и Я. Б. Зельдовича [74] (см. также [75]), в которой она была подтверждена и экспериментально. Изложенная в этом разделе математическая теория диффузионно-тепловой устойчивости фронта пламени к длинноволновым пространственным возмущениям была предложена в работе [76]. В работе [77] было замечено, что ее можно использовать также для анализа устойчивости распространения волны экзотермической реакции в конденсированном веществе. Более того, анализ диффузионно-тепловой устойчивости проводился при постоянной плотности газа. Это условие выполняется именно при горении в конденсированной среде. Если не ограничиваться длинноволновыми возмущениями и совершить в соотношении (6.51) предельный переход $\mathrm{Le}\to 0$ ($D\to 0$, $\varkappa$ — конечно), характеризующий конденсированную среду, то, учитывая, что $(1+\mathrm{Le}\Omega+\mathrm{Le}^2K^2)\approx 1+{}^1/_2\,\mathrm{Le}\,\Omega$, получим характеристическое уравнение

$$\Omega^3+\Omega^2(1+4z-z^2+K^2)+4\Omega z(1+K^2)+4z^2K^2=0, \qquad (6.60)$$

определяющее границу устойчивости в зависимости от безразмерного интервала температуры z и волнового числа возмущения K для стационарного распространения волны экзотермической реакции в конденсированной среде. Полагая здесь $\Omega=\pm i\psi$, найдем границу устойчивости

$$z=\frac{4+3K^2+\sqrt{(4+3K^2)^2+4(1+K^2)^3}}{2(1+K^2)} \qquad (6.61)$$

и зависимость инкремента на границе устойчивости от длины волны возмущения

$$\Omega=\pm i\psi=\pm i\sqrt{2}\left[4+3K^2+\sqrt{(4+3K^2)^2+4(1+K^2)^3}\right]^{1/2} \qquad (6.62)$$

(третий действительный корень уравнения (6.60) отвечает затухающему решению). Из формулы (6.61) видно, что по отношению к одномерным возмущениям фронт реакции неустойчив при $z>2+\sqrt{5}=4{,}24$. Аналогичный результат был получен в работах [78, 79] (в [79] учитывалась температурная зависимость теплофизических параметров конденсированной среды).

Чтобы получить границу устойчивости при других числах Льюиса, следует рассчитать корни характеристического уравнения (6.51) при различных значениях Le, z и K^2. На рис. 4.17 показан результат такого расчета — граница устойчивости, построенная в работе [80] (см. также [81, 82]).

Подытожим теперь результаты различных исследований диффузионно-тепловой устойчивости, иллюстрируя их на плоскости (z, Le) (рис. 4.17).

При $\mathrm{Le}>1$ (область B) пламя неустойчиво по отношению к искривлениям

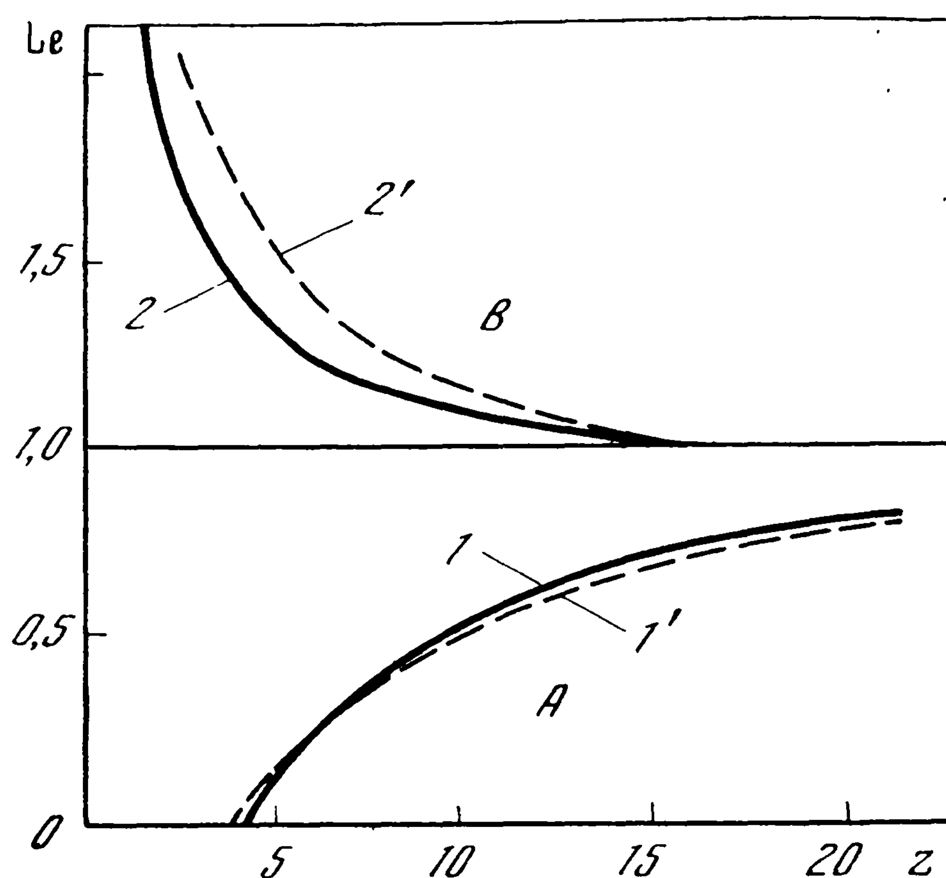


Рис. 4.17

Области диффузионно-тепловой неустойчивости пламени: под кривой *1* — область неустойчивости по отношению к одномерным возмущениям (*A*), над кривой *2* — область неустойчивости по отношению к искривлениям фронта пламени (*B*)
Кривые *1* и *2* — границы устойчивости при $K^2 \to 0$. Пунктирные кривые *1′* и *2′* — границы устойчивости при $K^2=1$

фронта в соответствии с механизмом, обсуждавшимся в этом разделе. Существенно, что кривая *2* не является границей устойчивости к одномерным ($K^2=0$) возмущениям, а определяет предельное положение границы устойчивости по отношению к пространственным возмущениям при $K^2 \to 0$, когда возмущение принципиально является двумерным. (Уравнение кривой *2* — $\text{Le}=z/(z-1)$ — следует из общего соотношения (6.51), если в нем положить $\Omega=0$ и сделать предельный переход $K^2 \to 0$.) Для одномерных возмущений следует рассматривать обратный порядок предельного перехода $K^2=0$, $\Omega \to 0$.

При $\text{Le} < 1$ пламя неустойчиво в области *A* под кривой *1*, но уже по отношению и к одномерным возмущениям. Так как полная энтальпия имеет максимальное значение во фронте пламени при $\text{Le} < 1$ (см. рис. 1.28, *в*), то область неустойчивости *A* отвечает механизму неустойчивости, указанному Льюисом и Эльбе [83] (он обсуждался в § 4 главы 1) *. В случае $\text{Le}=1$ пламя устойчиво, причем медленнее всего затухают одномерные возмущения, которые могут, в частности, вызывать смещение фронта пламени параллельно самому себе. Таким образом, в отсутствие подобия полей температуры и концентрации пламя устойчиво в довольно узкой области — между кривыми *1* и *2*.

При уменьшении длины волны возмущений (увеличении K) область устойчивости расширяется — см. пунктирные кривые на рис. 4.17, которые являются границами устойчивости при $K^2=1$. Только при малых Le в узком диапазоне изменения параметра z граница устойчивости может определяться развитием пространственных возмущений. Так, в случае $\text{Le}=0$ границе одномерной устойчивости отвечает $z=4{,}24$, а наиболее неустойчивыми оказываются пространственные возмущения с $K^2=1$, для которых граничное значение z равно четырем [77].

Возникает естественный вопрос, что́ происходит с фронтом ламинарного пламени после развития прогрессирующих возмущений при значениях параметров задачи, лежащих в области *A* и *B*.

Проведенный выше анализ линейной неустойчивости для случая малых Le показал, что собственная частота на границе области *A* является чисто мнимой — см. формулу (6.62); это указывает на возможность колебаний

* Впервые существование одномерной неустойчивости фронта горения было доказано в работе [84] для случая горения пороха.

скорости распространения и распределений всех величин во фронте экзотермической волны реакции. Имеющиеся численные расчеты [85] свидетельствуют о том, что, если параметры системы отвечают области A, то фронт экзотермической реакции распространяется в автоколебательном режиме. Характер пульсаций скорости горения определяется степенью удаления от границы устойчивости. В частности, типичным является режим релаксационных колебаний, который наблюдается даже при незначительном удалении от границы устойчивости, разграничивающей режимы стационарного и пульсирующего горения, в глубь неустойчивой области. Этот режим характеризуется длительными остановками фронта реакции, в течение которых прогревается новая порция исходного вещества, «воссоздается» широкий прогретый слой, который затем быстро воспламеняется и сгорает [85, 86]. По мере удаления от границы устойчивости амплитуда пульсаций скорости горения увеличивается, а средняя скорость горения становится все меньше по сравнению со стационарной. Наличие теплопотерь из зоны горения в окружающую среду приводит к смещению границы между стационарными и автоколебательными режимами [77, 87], к изменению частоты и характера колебаний, а также во время длительных остановок фронта реакции может вызвать полное затухание химической реакции [87].

Если параметры системы отвечают области B, то будут развиваться искривления фронта пламени. Здесь в принципе возможны две ситуации. С одной стороны, можно предполагать, что возникнут нелинейные эффекты, которые будут стабилизировать пламя и смогут привести к образованию устойчивого искривленного пламени. Вопрос о структуре такого пламени будет рассматриваться в § 5 главы 6.

С другой стороны, развитие возмущений может идти до тех пор, пока пламя не разобьется на отдельные шарики, горящие по диффузионному механизму, в которых вещество подводится к зоне реакции только путем диффузии, а тепло отводится кондуктивной теплопроводностью; можно построить стационарное решение задачи такого типа. Этот режим может быть выгодным с энергетической точки зрения, о чем уже говорилось в § 4 главы 1; его детальному рассмотрению посвящен следующий раздел.

Диффузионное горение в перемешанной горючей смеси

Помимо режима распространяющегося фронта пламени, можно представить себе следующий режим диффузионного горения в покоящейся горючей смеси [75, 88, 89]. Горение происходит на поверхности сферического газового объема (рис. 4.18). Внутренность шарика заполнена продуктами сгорания.

Режим горения на поверхности газового объема, предполагающий существование неподвижной зоны химической реакции, подобен окислению активного газа на твердой каталитической поверхности (см. [5]), к которой он диффундирует (например, окислению водорода на платиновой проволочке).

Стационарное горение шарика пламени в покоящейся среде описывается уравнениями теплопроводности и диффузии.

Предположим, что кинетика химической реакции в газовой горючей смеси такова, что осуществляется стационарное горение шарика пламени в покоящейся среде. Уравнения теплопроводности и диффузии имеют вид

$$\lambda\left(\frac{d^2T}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dT}{dr}\right)+QW(a,\ T)=0, \tag{6.63}$$

$$\rho D\left(\frac{d^2a}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{da}{dr}\right)-W(a,\ T)=0. \tag{6.64}$$

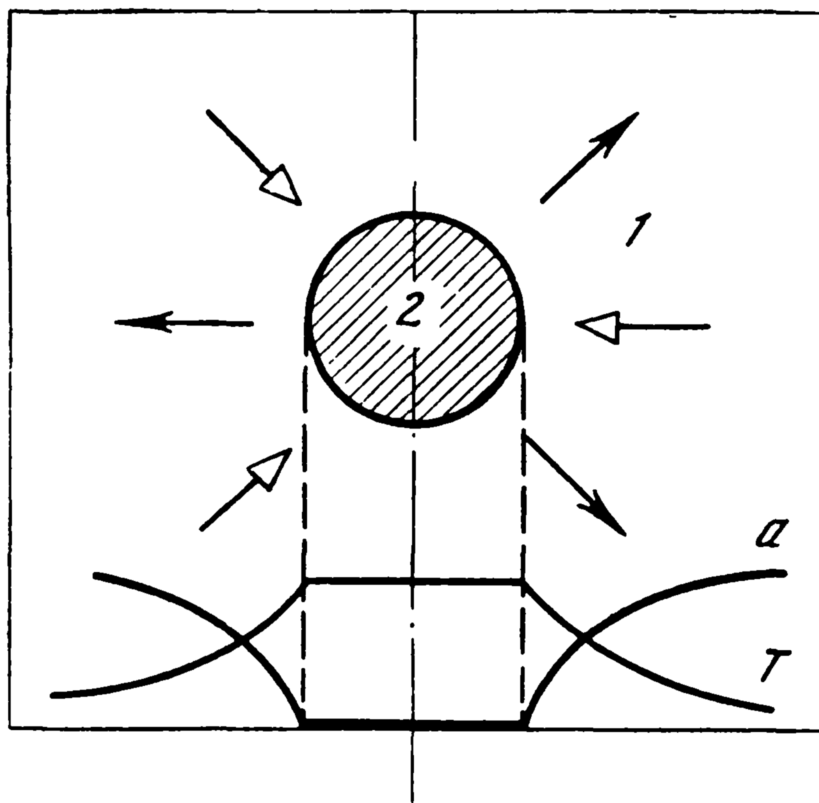


Рис. 4.18

Неподвижный относительно горючей смеси шарик, на поверхности которого происходит сгорание по диффузионному механизму Белые стрелки показывают подвод горючих веществ, черные стрелки — отвод тепла и продуктов сгорания. Внизу показаны распределения температуры и концентрации в радиальном направлении

Здесь r — радиальная координата, отсчитываемая от центра шарика; коэффициенты диффузии D и теплопроводности λ предполагаются для простоты постоянными.

При любых числах Льюиса $\mathrm{Le}=c\rho D/\lambda$ (c — теплоемкость) существует подобие полей концентрации и температуры

$$\lambda T+\rho DQa=\lambda T_0+\rho DQa_0=\lambda T_b' \quad (T_b'=T_0+\mathrm{Le}\,(Qa_0/c)), \tag{6.65}$$

где T_0 и a_0 — температура и концентрация горючего на бесконечном удалении от поверхности шарика; T_b' — температура внутри шарика, которая при $\mathrm{Le}\neq 1$ отличается от термодинамической температуры горения исходной горючей смеси $T_b=T_0+(Qa_0/c)$.

При $\mathrm{Le}>1$ температура в зоне реакции превышает термодинамическую температуру горения исходной горючей смеси: $T_b'>T_b$. В случае $\mathrm{Le}<1$ наблюдается обратная картина.

В предположении резкой зависимости скорости химической реакции от температуры ($E\gg RT$) можно считать узкой зону превращения по сравнению с шириной зоны подогрева и радиусом шарика. Тогда в областях 1 и 2 (рис. 4.18) можно решать уравнения (6. 63) и (6. 64) без членов, учитывающих химическую реакцию. Стационарные распределения имеют вид

$$T_1^0=T_0+(T_b'-T_0)\,r_0/r, \qquad T_2^0=T_b', \tag{6.66}$$

$$a_1^0=a_0\,(1-(r_0/r)), \qquad a_2^0=0. \tag{6.67}$$

Величины в областях *1* и *2* здесь и ниже помечены индексами 1 и 2 соответственно, стационарные величины отмечены нулем сверху, r_0 — радиус шарика.

Балансовые соотношения на поверхности шарика имеют вид

$$r=r_0, \qquad -\lambda\frac{dT_1^0}{dr}=QM, \qquad \rho D\frac{da_1^0}{dr}=M. \tag{6.68}$$

Здесь M — количество вещества, перерабатываемое химической реакцией на единице поверхности шарика в единицу времени. Чтобы найти M, рассмотрим структуру зоны реакции. Распределение температуры в ней описывается уравнением (6. 63), в котором можно пренебречь членом с dT/dr (толщина зоны превращения намного меньше радиуса шарика), а функцию

тепловыделения выразить при помощи (6. 65) только через температуру. Интегрируя получившееся уравнение, найдем

$$M^2 = \frac{2\lambda}{Q} \int_{T_0}^{T'_b} W(T)\, dT. \tag{6.69}$$

Теперь с помощью (6.67) и (6. 68) получим формулу для радиуса шарика

$$r_0 = (T'_b - T_0) \left(\frac{2Q}{\lambda} \int_{T_0}^{T'_b} W(T)\, dT \right)^{-1/2}. \tag{6.70}$$

Итак, в сферической задаче существует решение с распределениями температуры и концентрации, не зависящими от времени.

В данной задаче проявляется существенная особенность трехмерной сферической задачи по сравнению с плоской, одномерной. Остановимся на этом вопросе более подробно.

Пусть задано полубесконечное пространство $0 < x < \infty$, $-\infty < y$, $z < +\infty$, заполненное веществом с определенной везде постоянной температурой T_0. Если в начальный момент времени $t=0$ задать на плоской поверхности температуру T_b, $T_b > T_0$, то начнется нестационарное распространение тепла; решение имеет вид $T = T_0 + (T_b - T_0)\, f(x/\sqrt{\varkappa t})$, где $f(0)=1$, $f(\infty)=0$. Толщина прогретого слоя растет пропорционально $\sqrt{t}$, а тепловой поток на поверхности $x=0$ убывает в обратной пропорции: $-\lambda dT/dx = -(T_b - T_0)\sqrt{\lambda\rho c/t}\, f'(0)$, при $t \to \infty$ $dT/dx \to 0$.

В аналогичной по постановке сферической задаче результат принципиально другой. Если задано $T = T_0$ при $r > r_0$, $t=0$ и $T = T_b$ при $t > 0$, $r = r_0$, то также возникает нестационарное распространение тепла, тепловой поток сначала велик и падает как $1/\sqrt{t}$, но через время порядка $r_0^2/\varkappa$ устанавливается стационарное распределение температуры (6. 66) и стационарный, постоянный, не убывающий с течением времени поток с единицы поверхности шара радиуса r_0—$(-\lambda dT/dr) = \lambda\, (T_b - T_0)/r_0$.

Такой же поток тепла возникает в плоской задаче, если на расстоянии r_0 от плоскости с температурой $T = T_b$ задать плоскую поверхность с постоянной температурой T_0. Можно сказать, что горячий шар отдает тепло на расстояние порядка r_0, а оттуда оно уже без задержки и без большого перепада температуры уходит на бесконечность. Это есть результат того, что с ростом радиуса r как $4\pi r^2$ растет площадь поверхности, через которую передается тепло. Отбор реагирующего вещества происходит с бесконечности — поток вещества через сферу любого радиуса конечен и равен $4\pi r^2 \rho D da_1^{\nu}/dr = 4\pi a_0 \rho D r_0$. Итак, полученное решение с неподвижной зоной химической реакции существует только в случае сферической симметрии. И в плоском, и в цилиндрическом случае потоки реагирующего вещества и тепла при удалении от неподвижной зоны химического превращения затухают, и необходимый подвод реагента и отвод тепла могут осуществляться только, если она распространяется по горючей смеси; стационарных решений, описывающих горение на неподвижной поверхности, не существует (без конвекции).

Интеграл в (6. 70) можно вычислить с помощью преобразования Д. А. Франк-Каменецкого. Численные оценки дают значения величины $r_0 \sim 1$ см, по порядку совпадающие с наблюдаемыми в опытах В. И. Кокочашвили [90], о которых мы рассказали в § 4 главы 1.

Режим сферически симметричного диффузионного очагового горения, казалось бы, можно рассматривать как альтернативу режиму распространения плоского пламени, к которому система переходит после потери устойчивости. Однако диффузионное сферическое горение даже без учета теплопотерь и гидродинамических эффектов оказывается всегда неустойчивым.

Исследуем устойчивость горения шарика пламени методом малых возмущений. Для простоты ограничимся одномерными (радиальными) возмущениями. Будем считать также, что и при нестационарном горении на границе шарика происходит полное выгорание реагирующего вещества. Задавая возмущение поверхности шарика $r_0+r_f=r_0+\varepsilon \exp \omega t$ (ε — константа, $\omega=\omega_1+i\,\omega_2$ — комплексная частота), ищем решения в виде

$$T_j=T_j^0+T_j'=T_j^0+\varphi_j(r)\,e^{\omega t} \quad (j=1,\ 2),$$
$$a_1=a_1^0+a_1'=a_1^0+\varphi_3(r)\,e^{\omega t}. \tag{6.71}$$

Подставляя (6.71) в линеаризованные нестационарные уравнения диффузии и теплопроводности, получим

$$\varphi_1=D_1e^{i\tilde r}/\tilde r, \qquad \varphi_2=D_2\sin\tilde r/\tilde r, \qquad \varphi_3=D_3e^{i\sqrt{\mathrm{Le}}\,\tilde r}/\tilde r \tag{6.72}$$

$(\tilde r=ir\,(\omega\rho c/\lambda)^{1/2})$.

Линеаризация граничных условий на поверхности пламени дает: непрерывность температуры —

$$\frac{dT_1^0}{dr}\cdot r_f+T_1'=T_2', \tag{6.73}$$

непрерывность концентрации —

$$\frac{da_1^0}{dr}\cdot r_f+a_1'=0, \tag{6.74}$$

баланс энергии —

$$\lambda\left(\frac{d^2T_1^0}{dr^2}\cdot r_f+\frac{\partial T_1'}{\partial r}-\frac{\partial T_2'}{\partial r}\right)=-\rho DQ\left(\frac{d^2a_1^0}{dr^2}\cdot r_f+\frac{\partial a_1'}{\partial r}\right), \tag{6.75}$$

баланс реагирующего вещества, подводимого к поверхности шарика и потребляемого химической реакцией —

$$\rho D\left(\frac{d^2a_1^0}{dr^2}\cdot r_f+\frac{\partial a_1'}{\partial r}\right)=\left.\frac{dM}{dT}\right|_{T_b}\cdot T_2'. \tag{6.76}$$

При написании (6.76) принято, что зона превращения квазистационарна и соотношение (6.69) выполняется и в нестационарных условиях. Подставляя в (6.73)—(6.76) выражения для T_1', T_2', a_1', r_f, получим линейную систему четырех уравнений относительно ε, D_j ($j=1,\ 2,\ 3$), условие разрешимости которой дает

$$z\,(\sqrt{\mathrm{Le}}-1)\sin r_*+(i\sqrt{\mathrm{Le}}\,r_*+1)(\sin r_*+i\cos r_*)=0,$$
$$z=E/2RT_b, \qquad r_*=ir_0\,(\omega\rho c/\lambda)^{1/2}=u+iv. \tag{6.77}$$

Области неустойчивости отвечают $\mathrm{Re}\,\omega=\omega_1>0$ или $u<v$, $v>0$. Покажем, что уравнение (6.77) имеет неустойчивый корень при всех z и Le. Таким корнем является $r_*=iv$. Подставляя его в уравнение (6.77), найдем

$$\sqrt{\mathrm{Le}}=f(v), \qquad f(v)=\frac{z\,(1-e^{-2v})-2}{z\,(1-e^{-2v})-2v}. \tag{6.78}$$

График функции $f(v)$ показан на рис. 4.19 ($z=5$). Видно, что при любых z и Le существует положительный корень уравнения (6. 78). Таким образом, диффузионное горение на поверхности шарика пламени в покоящейся горючей смеси газа оказывается неустойчивым. Наблюдение горящих очагов в экспериментах [90] (см. также [75]) связано с наличием стабилизирующих факторов, не учтенных выше. По-видимому, существенным обстоятельством в этих экспериментах являлось действие силы тяжести, под влиянием которой шарики пламени находились в движении. Движение искажает сферическую форму очажков: они скорее похожи на колпачки, у которых одна сторона является «лопнувшей», и через нее вытекают продукты сгорания. Перемещение колпачков по горючей смеси может, по-видимому, приводить к устойчивому стационарному горению. Другим стабилизирующим фактором, который препятствует увеличению объема очага, заполненного продуктами горения, являются лучистые теплопотери в окружающую среду, роль которых увеличивается при увеличении радиуса шарика.

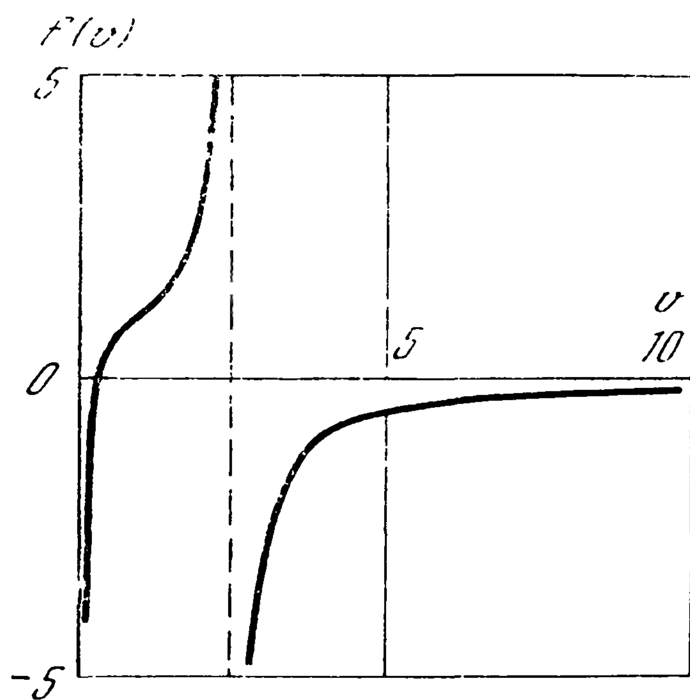


Рис. 4.19
График функции $f(v)$

Заметим, что рассмотренный здесь стационарный режим горения на поверхности шарика, по-видимому, можно рассматривать, как то состояние, которое нужно преодолеть, чтобы поджечь газ, т. е. вызвать в нем равномерное распространение волны горения. Если в реагирующем газе создать тепловой очаг той же температуры, но меньшего радиуса, то он рассосется; если радиус очага той же температуры превысит радиус шарика, то произойдет зажигание.

Режимы горения, подобные рассмотренному, наблюдаются также при горении капли жидкого топлива или твердой частицы горючего в неподвижной атмосфере окислителя. В отличие от рассмотренной ситуации радиус шарика в этом случае задан, все соображения о диффузионно-тепловых распределениях остаются в силе, неустойчивости нет.

§ 7. Пламя в потоке с градиентом скорости. «Растяжение» пламени

Пламя, распространяющееся в потоке, не только влияет на его динамику за счет теплового расширения газа при сгорании, но также может изменить свою структуру и характеристики под воздействием гидродинамической обстановки.

При постановке гидродинамических задач, в которых пламя фигурирует как гидродинамический разрыв, малый элемент поверхности фронта пламени рассматривается как плоское пламя, распространяющееся под некоторым углом к направлению однородного потока. Структура такого пламени не отличается от структуры плоского одномерного пламени в неподвижной смеси: в силу инвариантности относительно преобразования Галилея можно выбрать систему координат, движущуюся с постоянной скоростью вдоль фронта, в которой пламя будет в точности соответствовать одномерной модели.

Если же поток неоднороден в масштабах, соизмеримых с шириной фронта пламени, структура пламени может измениться по сравнению с обычной (§ 3). Простейшая ситуация такого типа будет возникать при распространении пламени в гидродинамическом поле, соответствующем течению вблизи критической точки. На рис. 4.20 показаны линии тока, фронт пламени и система координат, выбранная так, что критическая точка находится при $x=x_*$, $y=0$, ось y направлена вдоль фронта, а направление оси x соответствует направлению потока далеко перед пламенем. Скорость потока в таком течении растет линейно по мере удаления от критической точки

$$u=-(x-x_*)/\tau_h=u_*-(x/\tau_h)$$
$$(x_*=u_*\tau_h),\qquad v=y/\tau_h \qquad (7.1)$$

(u и v — скорости газа по осям x и y соответственно, τ_h — константа, имеющая смысл характерного газодинамического времени).

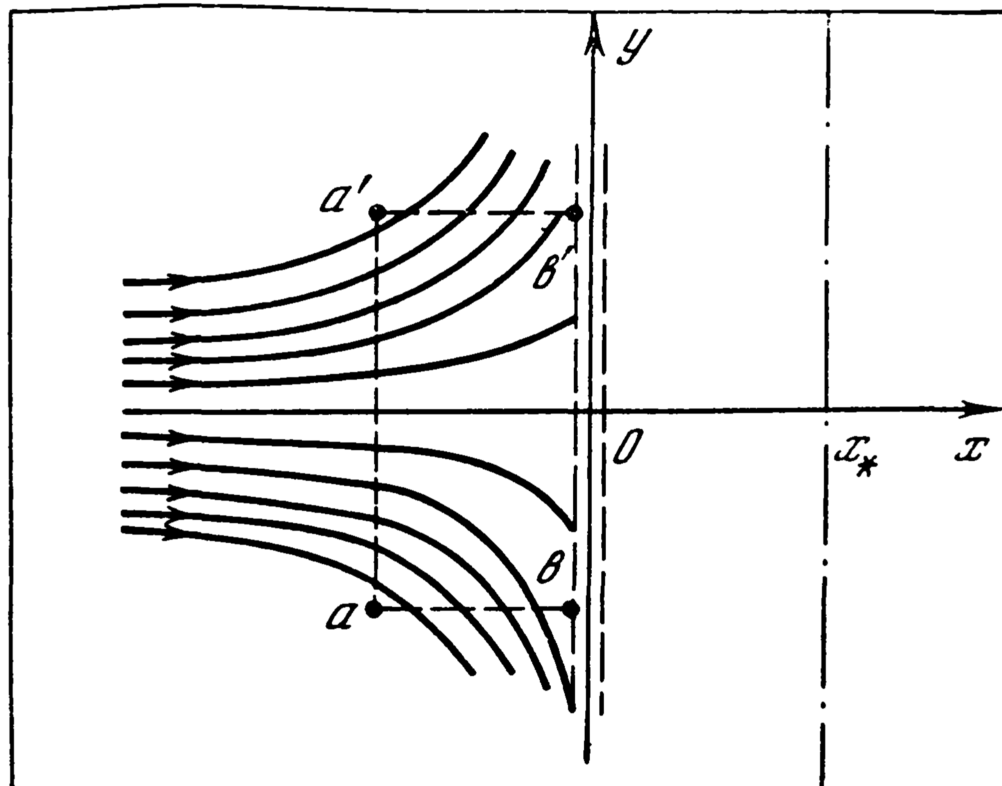


Рис. 4.20

Пламя в расходящемся потоке горючей смеси

Рассматривается безвихревое течение несжимаемой жидкости.

Можно показать, что решения уравнений теплопроводности и диффузии зависят только от координаты x, пламя остается тождественным самому себе при любых смещениях вдоль оси y.

Влияние течения на структуру пламени сводится к появлению тепло- и массоотвода вдоль фронта. Вдоль каждой изотермической плоскости внутри фронта скорость гидродинамического потока линейно растет, а следовательно, возникает расходимость потока тепла (вещества), пропорциональная произведению скорости на температуру (концентрацию). В результате такого движения и связанного с ним тепло- и массоотвода пламя как бы «растягивается» потоком в касательном направлении («stretch effect» по английской терминологии); при этом зона прогрева сужается, а тепловые и диффузионные потоки становятся больше.

Наличие дополнительного тепло- и массоотвода в направлении увеличения скорости потока приводит к изменению соотношения между скоростью втекания газа в зону химической реакции и градиентами температуры и концентрации на этой зоне. Возможен, в частности, случай, когда сгорание во фронте пламени осуществляется подобно химической реакции на горячей стенке за счет диффузии горючего вещества из омывающих стенку газов.

Стационарная задача о пламени в газодинамическом поле скорости с переменной касательной к фронту составляющей рассматривалась впервые Карловицем (B. Karlovitz [91]) и затем А. М. Климовым [92] в предположении о равенстве коэффициентов диффузии и температуропроводности ($D=\varkappa$). В работе В. М. Гремячкина и А. Г. Истратова [93] рассматривался более общий случай $D\neq\varkappa$, когда изменение теплоотвода за счет градиента касательной скорости не компенсируется изменением количества горючего вещества, поступающего в результате диффузии в зону реакции, и условия сгорания отличаются от условий сгорания при адиабатическом распространении плоского пламени.

Итак, рассмотрим стационарное плоское пламя в гидродинамическом поле (7.1). Поскольку скорость реакции сильно зависит от температуры, можно считать, что химическая реакция происходит в узкой зоне (пунктир на рис. 4.20 вблизи оси y).

Выделим условный элемент объема $aa'b'b$, примыкающий к фронту пламени со стороны несгоревшей смеси (он показан пунктиром на рис. 4.20). Высота элемента $2y_0$, а толщину выберем равной по порядку величины ширине диффузионного слоя D/u_*. Газ, поступающий в выделенный объем через сечение aa', подогревается за счет теплового потока, поступающего из зоны химического превращения и, по мере приближения к поверхности горения bb', обедняется горючим из-за диффузии реагирующего вещества к фронту пламени. Часть газа выносится через боковые поверхности ab и $a'b'$ и сгорает в тех частях фронта пламени, которые расположены при $|y| > y_0$. При достаточно больших потерях тепловой и химической энергии, обусловленных вытеканием газа через боковые поверхности, пламя на участке bb' может затухнуть. Составим баланс реагирующего вещества в рассматриваемом объеме газа. Полный его поток, подступающий в объем через сечение aa', равен $a_0u_*(2y_0)$ (a_0 — концентрация реагирующего вещества в набегающем потоке); через боковые поверхности вытекает поток, равный $a_0(y_0/\tau_h)(D/u_*)$. Отношение этих потоков — доля реагента, вытекающего из объема и не попадающего в зону горения bb', равно $(D/\tau_h)/2u_*^2$. (В случае цилиндрической симметрии в объем поступает $a_0u_*(\pi y_0^2)$ вещества, а вытекает $a_0(y_0/\tau_h)(D/u_*)(2\pi y_0)$, так что относительная доля вещества, не сгоревшего на участке фронта bb', составляет $2(D/\tau_h)/u_*^2$; отличие от плоского случая только в численном коэффициенте.) Точно так же можно оценить потери тепла; их величину будет характеризовать параметр $(\varkappa/\tau_h)/ /2u_*^2$ ($2\varkappa/\tau_h u_*^2$ в случае цилиндрической симметрии). При достаточно большом значении параметра $D/2\tau_h u_*^2$ (и, следовательно, параметра $\varkappa/2\tau_h u_*^2$; в газе величины D и $\varkappa$ одного порядка), т. е. при большой расходимости потока, пламя не может существовать.

Цель дальнейшего исследования заключается в вычислении критического значения указанного параметра.

Как уже отмечалось выше, структура пламени не должна зависеть от координаты y. Поэтому вне зоны реакции можно искать не зависящие от координаты y решения стационарных уравнений диффузии и теплопроводности

$$\varkappa\frac{d^2T}{dx^2}-\left(u_*-\frac{x}{\tau_h}\right)\frac{dT}{dx}=0, \tag{7.2}$$

$$D\frac{d^2a}{dx^2}-\left(u_*-\frac{x}{\tau_h}\right)\frac{da}{dx}=0, \tag{7.3}$$

которые в исходной смеси ($x < 0$) должны удовлетворять обычным условиям на бесконечности

$$T=T_0, \qquad a=a_0 \quad \text{при } x=-\infty. \tag{7.4}$$

Для решений при $x > 0$ потребуем, чтобы при $x=u_*\tau_h$ выполнялись условия адиабатичности

$$\frac{dT}{dx}=0, \qquad \frac{da}{dx}=0. \tag{7.5}$$

Можно считать, что при $x=u_*\tau_h$ находится нетеплопроводная стенка, или продолжить задачу симметрично относительно плоскости $x=u_*\tau_h$, которая будет тогда плоскостью соударения струй; при $x=2u_*\tau_h$ при этом появится еще один фронт пламени.

Условиями сшивки решений на зоне реакции при $x=0$ являются, как и в предыдущих задачах, условия непрерывности температуры и концентрации

$$T|_{+0}=T|_{-0}=T_r, \qquad a|_{+0}=a|_{-0}=0, \tag{7.6}$$

закон сохранения энергии

$$\lambda\left(\frac{dT}{dx}\Big|_{+0}-\frac{dT}{dx}\Big|_{-0}\right)+Q\rho D\left(\frac{da}{dx}\Big|_{+0}-\frac{da}{dx}\Big|_{-0}\right)=0 \tag{7.7}$$

и закон сохранения реагирующего вещества

$$\rho D\left(\frac{da}{dx}\Big|_{+0}-\frac{da}{dx}\Big|_{-0}\right)=m. \tag{7.8}$$

Здесь m — скорость потребления реагирующего вещества в единицу времени на единице поверхности зоны химической реакции. При нормальном распространении пламени m соответствует массовой скорости распространения

$$m=\rho a_0 u_n=\sqrt{\frac{2\lambda}{Q}\int\limits_{T_0}^{T_b}W(T)\,dT}, \tag{7.9}$$

а температура T_b — теоретической температуре горения. В нашем случае можно лишь условно говорить о скорости распространения как о величине u_* — горизонтальной скорости потока в зоне химической реакции.

Легко убедиться, что решениями уравнений (7. 2), (7. 3) в области $0<x<$ $<u_*\tau_h$ при граничных условиях (7. 6) являются константы. Следовательно, производные температуры и концентрации на «горячей» границе зоны химической реакции обращаются в нуль

$$\frac{dT}{dx}\Big|_{+0}=0, \qquad \frac{da}{dx}\Big|_{+0}=0. \tag{7.10}$$

Это позволяет использовать формулу (7. 9) и в данном случае. Действительно, пренебрегая в зоне химической реакции конвективными членами в уравнениях теплопроводности и диффузии и интегрируя уравнение теплопроводности

$$\lambda\frac{d^2T}{dx^2}+QW=0, \tag{7.11}$$

получим с учетом (7. 10)

$$\frac{dT}{dx}\Big|_{-0}=\sqrt{\frac{2}{\lambda}Q\int\limits_{T_0}^{T_r}W\,dT}. \tag{7.12}$$

Подставляя теперь значения производных из (7. 10) и (7. 12) в соотношения (7. 7) и (7. 8), найдем

$$m=\sqrt{\frac{2\lambda}{Q}\int_{T_0}^{T_r} W dT}. \qquad (7.13)$$

Идентичность формул (7. 9) и (7. 13) обусловлена одинаковой структурой зон реакции в обоих случаях; отличие в конвективных потоках тепла и вещества несущественно из-за того, что в зоне реакции ими можно пренебречь. Из (7. 9) и (7. 13) следует

$$m=\rho a_0 u_n \exp\left(\frac{E}{2RT_b}-\frac{E}{2RT_r}\right)\approx \rho a_0 u_n \exp\left[\frac{E(T_b-T_0)}{2RT_b^2}\frac{T_r-T_b}{T_b-T_0}\right]. \qquad (7.14)$$

Найдем распределения температуры в зоне подогрева. Интегрирование уравнения (7. 2) с условиями $T(-\infty)=T_0$, $T(0)=T_r$ дает

$$\frac{T-T_0}{T_r-T_0}=\frac{1-\mathrm{erf}\left[(u_*\tau_h-x)/\sqrt{2\varkappa\tau_h}\right]}{1-\mathrm{erf}\left(u_*\sqrt{\tau_h/2\varkappa}\right)}. \qquad (7.15)$$

Вычисляя отсюда производную $dT/dx|_{-0}$ и подставляя в (7. 12), найдем

$$\sqrt{\frac{2}{\pi\varkappa\tau_h}}\,e^{-\tau_h u_*^2/2\varkappa}\frac{T_r-T_0}{1-\mathrm{erf}\left(u_*\sqrt{\tau_h/2\varkappa}\right)}=\frac{2\lambda}{Q}\int_{T_0}^{T_r} W dT. \qquad (7.16)$$

Получим связь концентрации и температуры в зоне химической реакции. Исключая функцию источника из уравнения (7. 11) с помощью уравнения диффузии

$$\rho D\frac{d^2a}{dx^2}-W=0 \qquad (7.17)$$

(конвективным членом пренебрегаем) и интегрируя получившиеся соотношение с учетом условий $a=0$ при $T=T_r$ и (7. 10), придем к соотношению

$$a=a_0\frac{\varkappa}{D}\frac{T_r-T}{T_r-T_0} \qquad (7.18)$$

(см. по этому поводу § 3 этой главы, формулу (3. 67)).

Подставляя теперь в правую часть уравнения (7. 16) $W=k_0\rho a\times\times\exp(-E/RT)$ соотношение (7. 18) и производя интегрирование с использованием преобразования Д. А. Франк-Каменецкого, получим уравнение для определения условной скорости распространения u_* в зависимости от величины τ_h

$$u_*/u_n=\sqrt{\pi\psi}\left(1-\mathrm{erf}\sqrt{\psi}\right)\exp\left\{\psi+z'\left[1/2+\psi-\right.\right.$$
$$\left.\left.-\sqrt{\psi}\,e^{-\psi}/\sqrt{\pi}\left(1-\mathrm{erf}\sqrt{\psi}\right)\right]\right\}, \qquad (7.19)$$

$$\psi=\tau_h u_*^2/2\varkappa,\quad z'=\left[E(T_b-T_0)/2RT_b^2\right](D-\varkappa)/\varkappa.$$

Формулы (7. 19) выписаны для случая малой разности $D-\varkappa$, так что $z'\sim 1$. При этом мы ограничиваемся изменениями температуры продуктов сгорания T_r-T_b на величину порядка RT_b^2/E. На рис. 4.21 графически представлена зависимость условной скорости распространения u_*/u_n от безразмерного

градиента скорости потока $(2\varkappa/\pi\tau_h u_n^2)^{1/2}$ в соответствии с (7. 19) при различных значениях параметра z'. Кривая K, соответствующая $D=\varkappa$ и $z'=0$, была получена в работах [91, 92].

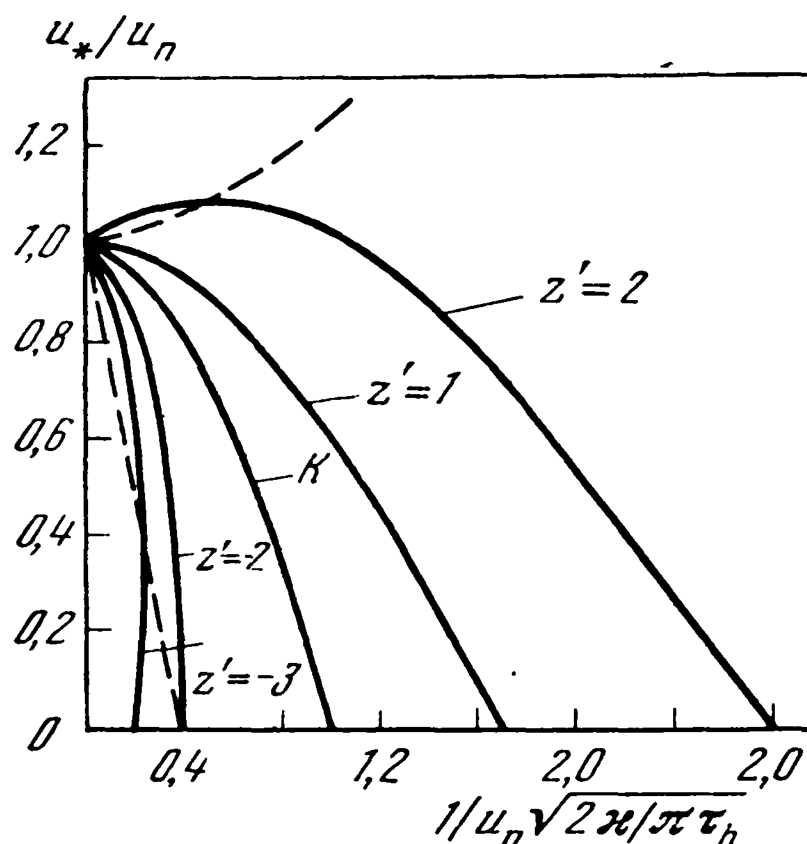


Рис. 4.21

Зависимость скорости горения от градиента скорости потока

Пунктирными линиями показаны геометрические места максимумов кривых и точек с бесконечной производной [92]

При $z' < 0$ $(D < \varkappa)$ температура T_r падает, кривые идут круче, чем кривая K, и при $z' < -2$ на кривых появляется точка с бесконечной производной, правее которой не существует решений стационарной задачи для данных z' и τ_h (погасание пламени). При $z' > 0$ $(D > \varkappa)$ температура T_r и скорость сгорания растут, а условная скорость распространения u_*, проходя при $z' > 1$ через максимум, падает, так как с увеличением градиента касательной скорости диффузия и теплопроводность происходят в основном поперек линий тока, и сгорание уже не связано с движением зоны реакции относительно газа. В работе [93] была проанализирована также устойчивость пламени относительно малых искривлений его фронта, длина волны которых велика по сравнению с шириной зоны химической реакции. Было найдено, что устойчивым режимам горения отвечают те части кривых рис. 4.21, которые имеют отрицательный наклон. Неустойчивые режимы появляются при $z' < 1$ и $z' < -2$.

§ 8. Индукционный режим горения

Режимы протекания экзотермической химической реакции в газовом потоке

Распространение ламинарного пламени в потоке горючей газовой смеси происходит из-за теплопередачи от уже сгоревших объемов газа, имеющих высокую температуру, к более холодным свежим порциям горючего, что вызывает интенсивную химическую реакцию. Однако в ряде современных технических устройств горючая смесь подается в камеру сгорания при достаточно высокой температуре, так что химическая реакция идет интенсивно уже в исходной смеси. Например, в реактивных камерах сгорания предварительно подогретые горючее и окислитель впрыскиваются из разных форсунок, расположенных на торце камеры сгорания, быстро перемешиваются и реагируют. Если реакция в перемешанном газе сразу протекает достаточно интенсивно, кондуктивная теплопроводность, за счет которой производится подогрев горючего газа в обычном пламени, становится несущественной. Можно считать, что реагирующая смесь просто переносится с потоком газа, и воспламенение возникает в результате саморазогрева. О возможности такого режима горения, который получил название индукционного [94], уже говорилось в § 3 главы 1. Здесь мы исследуем этот вопрос более подробно.

Рассмотрим задачу о горении в одномерном потоке реагирующего газа при заданных в сечении $x=0$ температуре T_0 и массовой скорости потока горючей смеси $j=\rho u$ (x — расстояние вдоль оси потока, отсчитываемое от торца камеры сгорания, расположенного при $x=0$, ρ — плотность, u — ско-

рость газа). В зависимости от скорости подачи горючего и начальной температуры смеси возможны различные режимы горения.

Пусть при температуре T_0 скорость реакции мала настолько, что имеет смысл обычное понятие скорости нормального распространения пламени, зависящей от свойств горючей смеси, ее начальной температуры и при наличии теплоотдачи в торец камеры сгорания от величины теплопотерь $q : m = m (T_0, q)$. Будем считать, что за время самовоспламенения частица смеси пройдет путь, не превышающий длины камеры. Если массовая скорость подачи смеси меньше массовой скорости нормального распространения пламени — $j < m (T_0, 0)$, то пламя, возникнув в результате самовоспламенения, будет перемещаться в направлении, противоположном движению смеси, до тех пор, пока зона горения не приблизится к торцу камеры. Разность температур стенки и продуктов горения приведет к появлению теплового потока на стенку q, что эквивалентно уменьшению калорийности горючей смеси. Вследствие этого скорость пламени уменьшится и при стационарном горении станет в точности равной скорости подачи. Этот режим горения характеризуется большой ролью теплопроводности в подогреве горючей смеси, размещением фронта пламени вблизи сечения $x=0$ и значительным тепловым потоком в торец камеры сгорания.

Если скорость подачи смеси превышает скорость пламени — $j > m (T_0, 0)$, то пламя не может перемещаться против потока, и стационарное существование зоны горения возможно только в результате непрерывного самовоспламенения новых порций смеси *. По мере продвижения горючей смеси от сечения $x=0$ происходит медленный ее разогрев до температуры T_1, при которой скорость пламени становится равной местной скорости потока: $j=m (T_1, 0)$. При этом фронт пламени находится от торца на расстоянии $L=\int_0^{t_1} u dt$, где t_1 — время, необходимое для саморазогрева смеси до температуры T_1. В области $0 < x < L$ теплопроводность несущественна, так как саморазогрев при температурах, близких к T_0, происходит весьма медленно. К области саморазогрева примыкает узкая зона горения, в которой существенное влияние на протекание химической реакции оказывает теплопередача от уже сгоревших частиц, имеющих высокую температуру. Этот режим характеризуется значительным расстоянием зоны интенсивной химической реакции от сечения $x=0$ и является промежуточным между описанным выше и индукционным режимом горения.

При дальнейшем увеличении скорости подачи смеси необходимая для существования стационарного режима температура подогрева T_1 может оказаться столь высокой (близкой к температуре продуктов горения), что обычное понятие распространения пламени теряет смысл. Роль теплопроводности в подогреве смеси становится малой во всем температурном интервале $T_0 < T < T_b$ и наблюдается индукционный режим горения.

Дадим оценку величины расхода подаваемой горючей смеси, начиная с которой реакция протекает в режиме самовоспламенения. Максимальная температура подогрева, при которой еще можно говорить о распространении пламени, равна $T_1 = T_b - n (RT_b^2/E)$ (R — газовая постоянная, T_b — теорети-

* Пламя можно удержать в отдельных точках камеры сгорания, поместив в поток горючей смеси воспламенители — накаленные твердые тела небольших размеров. Располагаясь под углом к потоку и увеличивая тем самым свою поверхность, пламя будет удерживаться при больших скоростях потока, см. § 1 главы 6.

ческая температура горения, E — энергия активации, n — множитель порядка единицы). Поскольку скорость распространения пламени зависит от начальной температуры смеси при неизменной конечной температуре T_b по закону $m\sim(T_b-T_0)^{-1/2}$ (см. формулу (3.11)), то $m(T_1,\ 0)=m(T_0,0)\ (T_b-T_0/$ $/T_b-T_1)^{1/2}$, и индукционный режим горения реализуется при расходах горючей смеси $j>m\ (T_1,\ 0)=m\ (T_0,\ 0)\ \sqrt{(T_b-T_0)E/RT_b^2}$. Так как скорость реакции сильно растет с повышением температуры, то выгорание большей части смеси происходит практически мгновенно, спустя время t_{ia} после начала реакции в данной частице. Величина t_{ia}, называемая адиабатическим периодом индукции, зависит от природы смеси и начальной температуры T_0. Фронт пламени находится на расстоянии $L=\int\limits_0^{t_{ia}} udt$ от входного сечения.

И в индукционном, и в промежуточном режиме горения расстояние от плоскости $x=0$ до зоны интенсивной реакции велико, поэтому эти режимы называют также режимами отрыва.

Выполним теперь математический анализ задачи. Система уравнений, описывающих стационарное горение в потоке горючей газовой смеси, как и в теории распространения ламинарного пламени, имеет вид

$$jc\frac{dT}{dx}=\frac{d}{dx}\lambda\frac{dT}{dx}+QW(a,\ T), \tag{8.1}$$

$$j\frac{da}{dx}=\frac{d}{dx}\rho D\frac{da}{dx}-W\,(a,\ T) \tag{8.2}$$

(обозначения совпадают с принятыми в этой главе). Поток предполагается одномерным, диффузионными и тепловыми потерями пренебрегаем.

В начальном сечении $x=0$ зададим температуру $T=T_0$, концентрацию реагирующего вещества $a=a_0$ и расход горючего. Учитывая наличие градиента концентрации вблизи сечения $x=0$ и появление вследствие этого диффузионного потока, запишем условие постоянства расхода горючего в виде

$$x=0,\qquad ja_0=ja-\rho D\frac{da}{dx}. \tag{8.3}$$

В лабораторных экспериментах подобные условия реализуются на поверхности плоской пористой горелки, в которой горючая смесь поступает через пористый материал стенки и сгорает на некотором расстоянии от нее.

На большом удалении от сечения $x=0$ все вещество выгорает, а температура стремится к своему равновесному значению

$$x=\infty,\ a=0,\ dT/dx=0. \tag{8.4}$$

Значение температуры на бесконечности $T=T_k$ должно быть определено из решения задачи.

Принципиальное отличие рассматриваемой задачи от задачи о нормальном распространении пламени заключается в том, что задача о горении в потоке с изотермической пробкой не является инвариантной по отношению к пространственному сдвигу, так как в ней фиксируются условия в точке $x=0$. Скорость потребления реагирующего вещества равна скорости поступления горючего и является величиной известной.

Так же, как и в теории нормального распространения пламени, в случае $\rho D=\lambda/c$ имеется подобие распределений температуры и концентрации реаги-

рующего вещества *. Действительно, исключая из уравнений (8. 1), (8. 2) функцию W и интегрируя получившееся уравнение с учетом граничных условий на бесконечности, получим (в случае постоянной теплоемкости) линейную связь температуры и концентрации

$$a = c(T_k - T)/Q. \tag{8.5}$$

Граничное условие (8. 3) после подстановки в него (8. 5) приобретает вид

$$x = 0, \qquad jQa_0 - \lambda \frac{dT}{dx} = jc(T_k - T_0) \tag{8.6}$$

и выражает закон сохранения тепла. Кстати, поэтому условие (8. 6) справедливо при любом значении числа Льюиса в отличие от (8. 5), которое верно только при Le=1. Из-за наличия теплового потока через плоскость $x=0$ конечная температура меньше адиабатической температуры горения $T_b = T_0 + (Qa_0/c)$.

Пользуясь соотношением (8. 5), сведем задачу к одному уравнению

$$jc\frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx}\lambda\frac{dT}{dx} + QW\left(\frac{c(T_k - T)}{Q},\ T\right) \tag{8.7}$$

с граничными условиями

$$x = 0, \quad T = T_0, \quad jQa_0 - \lambda\frac{dT}{dx} = jc(T_k - T_0); \qquad x = \infty, \quad \frac{dT}{dx} = 0. \tag{8.8}$$

Примем, что функция, характеризующая скорость химической реакции, имеет вид

$$W = \frac{1}{\tau}\rho_0 \frac{c(T_k - T)}{Q} e^{-E/RT} \tag{8.9}$$

(реакция первого порядка), где τ — характерное время реакции. После введения в безразмерных переменных

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_k - T_0}, \qquad \xi = \frac{x}{l} \qquad \left(l = \frac{j}{\rho_0}\tau = u_0\tau\right) \tag{8.10}$$

уравнение (8. 7) и граничные условия (8. 8) примут вид

$$s\frac{d^2\theta}{d\xi^2} - \frac{d\theta}{d\xi} + (1 - \theta)e^{-\beta^{-1}(1+\gamma\theta)^{-1}} = 0, \tag{8.11}$$

$$\xi = 0, \quad \theta = 0, \quad \frac{d\theta}{d\xi} = \frac{1}{s}\left(\frac{\delta}{\gamma} - 1\right), \qquad \xi = \infty, \quad \theta = 1, \quad \frac{d\theta}{d\xi} = 0 \tag{8.12}$$

$$\left(s = \frac{\varkappa}{\tau u_0^2}, \quad \varkappa = \frac{\lambda}{\rho_0 c} = \mathrm{const}, \quad \beta = \frac{RT_0}{E}, \quad \gamma = \frac{T_k - T_0}{T_0}, \quad \delta = \frac{Qa_0}{cT_0}\right). \tag{8.13}$$

Уравнение (8. 11) допускает понижение порядка, если величину $y = d\theta/d\xi$ рассматривать как функцию от θ:

$$s\frac{dy}{d\theta} = 1 - \frac{1 - \theta}{y}\exp\left(-\frac{1}{\beta(1 + \gamma\theta)}\right). \tag{8.14}$$

* Подобие имеет место при условии отсутствия теплопотерь, которое может быть выполнено при быстрой реакции в окрестности температуры T_b, но не выполняется при сравнительной медленной реакции вблизи температуры T_0. В последнем случае самовоспламенение может и не произойти — ситуация полностью описывается теорией теплового взрыва.

Интегральная кривая этого уравнения должна пройти через точки

$$\theta=0, \quad y=\frac{1}{s}\left(\frac{\delta}{\gamma}-1\right), \qquad \theta=1, \quad y=0. \tag{8.15}$$

Величины s, β и δ являются параметрами задачи, а γ (не скорость распространения пламени, а температура продуктов горения) играет роль собственного значения, которое нужно найти. После определения γ функция $\theta(\xi)$ находится квадратурой

$$\xi=\int_0^\theta \frac{d\theta}{y(\theta)}. \tag{8.16}$$

Уравнение (8. 14) при $\theta=1$, $y=0$ имеет особую точку типа седла. Выходить из нее нужно по сепаратриссе, которая соответствует уменьшению y при увеличении θ:

$$\frac{dy}{d\theta}=-\frac{\sqrt{4s\sigma_1}-1}{2s}, \qquad \sigma_1=\exp\left(-\frac{1}{\beta(\gamma+1)}\right). \tag{8.17}$$

Вторая сепаратрисса, для которой $dy/d\theta>0$, не имеет физического смысла.

Роль теплопроводности и саморазогрева характеризуется отношением соответствующих слагаемых уравнения (8. 11)

$$\psi=\frac{s}{1-\theta}\frac{d^2\theta}{d\xi^2}\exp\frac{1}{\beta(1+\gamma\theta)}=\frac{y}{1-\theta}\exp\frac{1}{\beta(1+\gamma\theta)}-1. \tag{8.18}$$

В индукционном режиме при всех ξ должно выполняться неравенство $|\psi|\ll 1$.

Задача (8. 14)—(8. 15) интегрировалась численно при $\beta=1/7$, $\delta=10$ и при различных значениях параметра s. При малых s (большие скорости подачи) наблюдается индукционный режим горения (см. рис. 4.22): зона химического превращения находится далеко от плоскости $x=0$, тепловой поток мал по всей зоне индукции, определяющую роль играет реакция при температуре T_0. Между различными режимами отрыва — промежуточным и индукционным — нет четко выраженной границы.

При увеличении s роль теплопроводности возрастает. Зона химической реакции перемещается к входному сечению, ширина ее увеличивается, а тепловой поток через сечение $x=0$ возрастает. При больших s теплоотвод из зоны реакции весьма значителен, определяющую роль играет реакция при конечной температуре T_k.

На рис. 4.23 представлена расчетная зависимость отношения γ/δ от параметра s, которая позволяет определить значение конечной температуры. При $s\to 0$ кривая γ/δ имеет горизонтальную касательную, $\gamma/\delta\to 1$, т. е. конечная температура стремится к адиабатической температуре горения. С увеличением s конечная температура уменьшается, так как все большую роль начинает играть теплоотвод через плоскость $x=0$.

На рис. 4.24 показано, как зависит от параметра s величина l_1/l, где l_1 — расстояние, которое должна пройти частица, чтобы температура в ней поднялась от начального значения до величины $T_0+0{,}9\ (T_k-T_0)$ или $\theta=0{,}9$. С ростом s от значения $s=0$ (индукционный режим) это расстояние сначала уменьшается, поскольку сокращается расстояние между зоной горения и плоскостью $x=0$ (см. кривые *1* и *2* на рис. 4.22). Затем величина l_1/l достигает минимума и при переходе к меньшим скоростям подачи начинает возрастать. Это возрастание объясняется тем, что увеличивается теплоотвод через

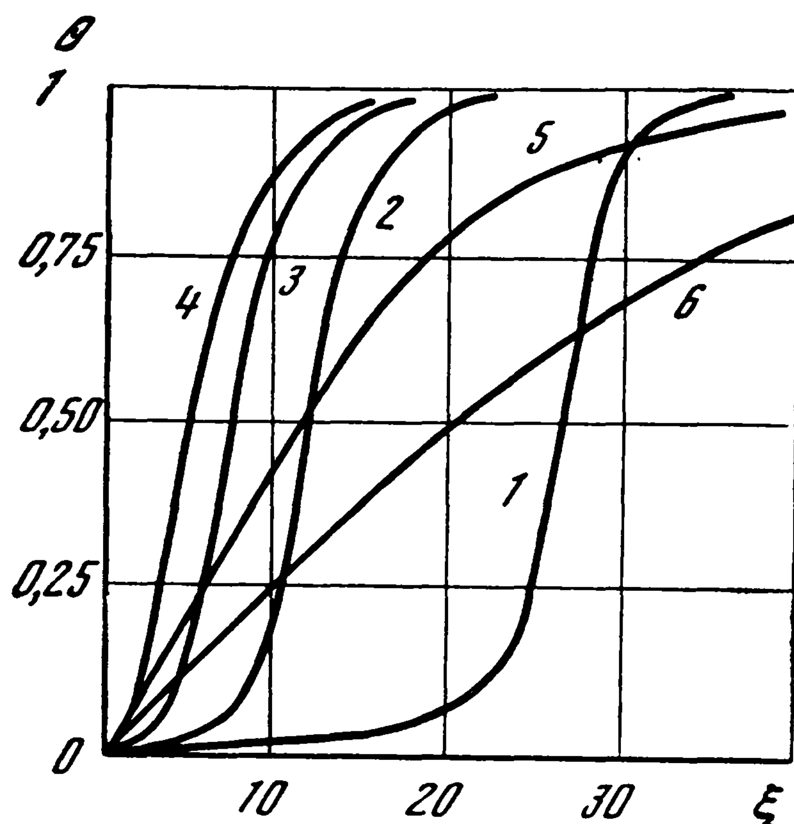
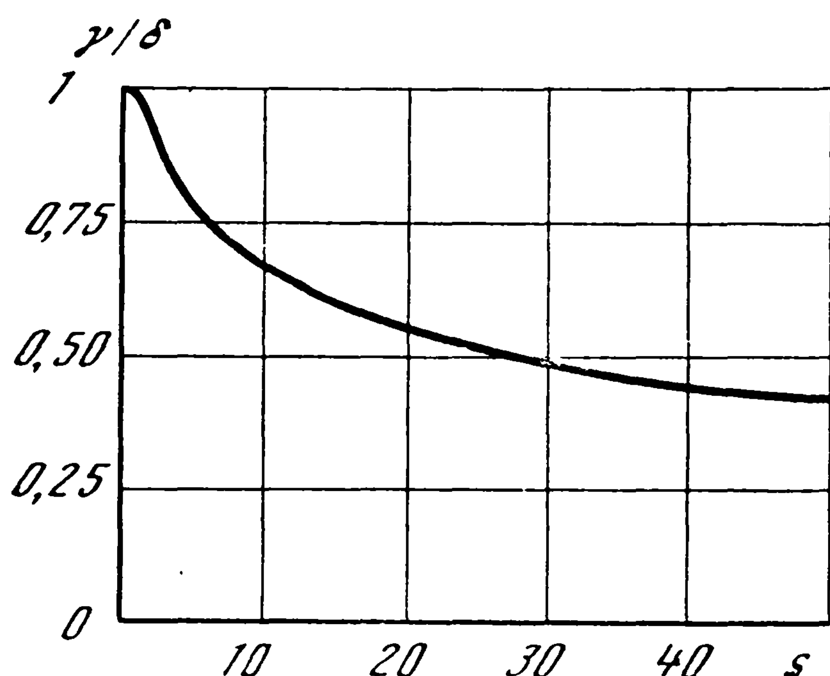


Рис. 4.22

Пространственные распределения температуры при различных значениях параметра s

Кривые 1—6 отвечают значениям $s=0$; 1,0; 1,1; 2,0; 20; 50



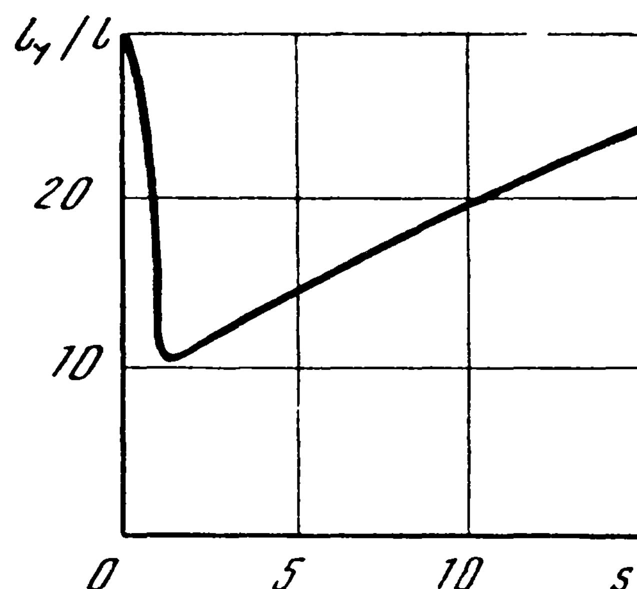


Рис. 4.23

Зависимость отношения γ/δ от параметра s, позволяющая рассчитать конечную температуру продуктов реакции для различных режимов горения

Рис. 4.24

Зависимость расстояния l_1, отнесенного к характерному масштабу задачи l, от параметра s

плоскость $x=0$, и зона реакции растягивается все больше (см. кривые 5 и 6 на рис. 4.22).

Расчеты позволили установить, что для выбранных значений β и δ индукционный режим горения имеет место при $s < 0{,}2$, при этом максимальное значение параметра ψ по пространству не превышает 10%. При $0{,}2 < s < 1{,}1$ наблюдается промежуточный режим (значению $s=1{,}1$ отвечает кривая 3 на рис. 4.22). Таким образом, если при некоторой скорости подачи реализуется значение $s=1{,}1$, то увеличение скорости в 2,4 раза приведет к тому, что горение будет происходить в индукционном режиме.

Анализ предельных случаев

Найдем теперь решение задачи для нескольких предельных случаев, допускающих аналитическое исследование.

В случае очень больших скоростей подачи (или малой теплопроводности) $s \to 0$ и в уравнении (8. 11) выпадает вторая производная. С помощью замены $d\xi=(u/u_0)(dt/\tau)$ задача сводится к случаю адиабатического теплового взрыва, который подробно рассмотрен в § 2 первой главы. В частности, распределе-

ние температуры по пространству описывается формулой (2. 31) главы 1, в которой нужно произвести указанную замену.

При малых, отличных от нуля значениях s решение уравнения (8. 14) легко отыскивается в виде полинома с коэффициентами, зависящими от θ, после чего можно вычислить значение ψ. В работе [94] в предположении, что индукционный режим имеет место при $\psi_{max} < 0{,}1$, получено следующее условие реализации индукционного режима горения:

$$s \leqslant s_* = \frac{0{,}1}{1 + 4\beta(1+\delta)} \exp\left(2 + \frac{1}{\beta(1+\delta)}\right). \tag{8.19}$$

Обратимся теперь к случаю очень малых скоростей подачи, когда $s \to \infty$. При этом теплоотвод через плоскость $x=0$ очень большой, так что температура продуктов горения лишь немного превышает температуру T_0 — параметр $\gamma=(T_k-T_0)/T_0$ мал. Уравнение (8. 11) в этом случае становится линейным

$$s\frac{d^2\theta}{d\xi^2} - \frac{d\theta}{d\xi} + (1-\theta)e^{-1/\beta} = 0 \tag{8.20}$$

и с учетом граничных условий имеет решение

$$\theta = 1 - e^{-\sigma_2\xi}, \qquad \sigma_2 = (\sqrt{1+4se^{-1/\beta}} - 1)/2s. \tag{8.21}$$

Собственное число задачи

$$\gamma = 2\delta/(\sqrt{1+4se^{-1/\beta}} + 1). \tag{8.22}$$

Предположение о малом γ выполняется только при достаточно большом s.

Теплопроводность в рассматриваемом случае играет ведущую роль. Параметр $\psi = -s\sigma_2^2 \exp(1/\beta) \to -1$ при $s \to \infty$.

Уравнение (8. 11) имеет аналитическое решение также в случае, когда энергия активации мала ($E \ll RT_0$), так что можно положить $\beta \gg 1$. В этом пределе уравнение (8. 11) имеет решение

$$\theta = 1 - e^{-\sigma_3\xi}, \qquad \sigma_3 = \frac{\sqrt{1+4s} - 1}{2s}. \tag{8.23}$$

Параметр γ определяется после подстановки решения в граничное условие, определяющее поток тепла при $\xi=0$:

$$\gamma = 2\delta/(\sqrt{1+4s} + 1). \tag{8.24}$$

Параметр ψ, определяемый формулой (8. 18), в данном случае не зависит от ξ и равен

$$\psi = -s\sigma_3^2 = -(\sqrt{1+4s} - 1)^2/4s. \tag{8.25}$$

Режиму индукции соответствует предел $s \to 0$, при котором $\psi \approx -s \to 0$. В пределе $s \to \infty$ (малые скорости подачи) $\psi \to -1$.

При больших, но конечных значениях параметра s происходит резкий переход от низкотемпературного протекания реакции к режиму горячего пламени, расположенного у торца (воспламенение).

Индукционный режим горения впервые был проанализирован в работе Р. М. Зайделя и Я. Б. Зельдовича [94]. В ней же были получены приведенные выше результаты.

Индукционный режим горения исследовался на устойчивость по отношению к пространственным искривлениям фронта горения. При этом использовался метод исследования, применяемый при анализе гидродинамической

устойчивости пламени (см. § 3 главы 6), только вместо условия постоянства скорости пламени использовалось условие, накладываемое кинетикой химической реакции [95, 96]. Анализ показал, что индукционный режим горения является абсолютно устойчивым.

Горение конденсированных систем в индукционном режиме

Горение большинства конденсированных взрывчатых систем представляет собой сложный многостадийный процесс, заканчивающийся экзотермической реакцией в газовой фазе. В определенных условиях процесс в газовой фазе может протекать в режиме индукционного горения. Остановимся на этом вопросе более подробно, хотя теория горения твердых и жидких веществ не рассматривается в этой книге (с ней можно познакомиться, обратившись к монографиям [64, 65]).

А. Ф. Беляевым [97, 98] впервые было экспериментально показано, что летучие взрывчатые вещества (метилнитрат, нитроглицерин, нитрогликоль) при горении испаряются с поверхности кипящего вещества, а собственно горение происходит в газовой фазе, после того как испарившееся вещество прогреется до температур, близких к температуре горения.

Аналогичная схема горения была использована Я. Б. Зельдовичем [84] (см. также [64, 65]) при создании теории горения нелетучих систем (порохов). В этой работе рассматривался случай, когда разложение твердой фазы с превращением ее в газообразные продукты не сопровождается сколько-нибудь значительным выделением тепла и продукты разложения сохраняют всю или почти всю химическую энергию. Собственно горение (превращение химической энергии в тепло) происходит в газовой фазе, и разложение («газификация») твердой фазы идет под действием тепла, поступающего из газового пламени. Однако дальнейшие экспериментальные исследования показали, что в ряде случаев и особенно при низком давлении разложение порохов сильно отличается от испарения жидких взрывчатых веществ. Разложение исходного твердого вещества, в результате которого образуются горючие газы и пары, сопровождается химической реакцией и выделением тепла, тогда как при испарении тепло поглощается. При наличии тепловыделения в конденсированном веществе в принципе возможно автономное распространение реакции в твердом топливе независимо от процессов в газовой фазе горения. П. Ф. Похил [99], изучая горение баллиститного пороха в вакууме и при низких давлениях, наблюдал процесс разложения конденсированного вещества без какого-либо участия газофазных реакций; газовое пламя возникало на большом удалении от поверхности конденсированной фазы. В работе [100] были проведены специальные эксперименты, которые показали, что при горении слегка подогретых баллиститных порохов процессы в газовом пламени практически не влияют на скорость горения; это свидетельство того, что в этих условиях химическая реакция в газовой фазе протекает в индукционном режиме. Имеются и другие наблюдения индукционного горения над поверхностью различных конденсированных веществ. Теоретически индукционный режим горения конденсированных систем исследовался в работе [101].

Приведем сведения по механизму горения ряда конденсированных взрывчатых веществ и проанализируем их, используя полученные в предыдущем разделе результаты.

Согласно экспериментальным данным, которые приводятся в работе [101] на основе результатов работ [102—104], для расчетов при давлении 10—50 атм можно использовать следующие значения теплофизических и кинетических параметров: $c=0{,}4$ кал/г·град; $\lambda=10^{-4}$ кал/см·сек·град; $E=20\div$

$\div$50 ккал/моль; T_0=1200$\div$1400 К (T_0 — температура в конце так называемой дымо-газовой зоны горения пороха, где завершается разложение твердого вещества), $Q\approx$500 кал/г (пироксилин, нитроглицериновый порох); $T_0\approx$700 К, $Q\approx$1100 кал/г (гексоген). Найдем область изменения параметров, входящих в формулу (8. 19): β=0,048$\div$0,14, δ=0,89$\div$1,04 (пироксилин, нитроглицериновый порох); β=0,028$\div$0,07, δ=3,93 (гексоген).

Прежде чем проводить вычисления, преобразуем условие (8. 19) к виду, удобному для сравнения с экспериментальными результатами. Замечая, что в индукционном режиме

$$s=\frac{\lambda}{\rho_0 c\tau u_0^2}=\frac{\lambda}{\rho_0 c u_0^2}\frac{1}{t_{ia}}\frac{RT_0^2}{E(T_k-T_0)}e^{\frac{E}{RT_0}}=$$

$$=\frac{\lambda}{cjL}\frac{\beta}{\delta}e^{1/\beta}, \tag{8.26}$$

перепишем условие (8. 19) в виде

$$\frac{c}{\lambda}jL\geqslant 10\frac{\beta}{\delta}[1+4\beta(1+\delta)]\times$$

$$\times\exp\left(-2+\frac{\delta}{\beta(1+\delta)}\right). \tag{8.27}$$

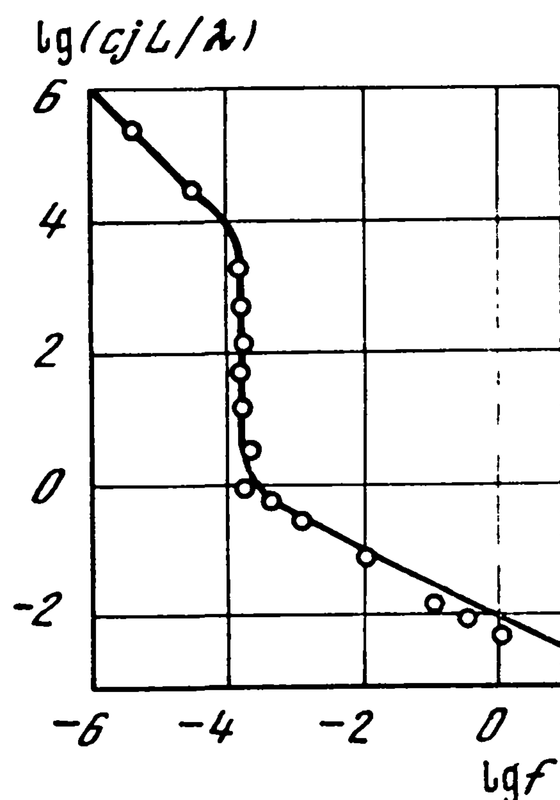


Рис. 4.25. Резкая смена режимов горения в случае активированной реакции ($E \gg RT_b$) [105]

Подставляя приведенные выше значения β и δ в условие существования индукционного режима (8. 27), убедимся, что он реализуется, если cjL/λ $>$12,7$\div$18$\cdot10^3$ для пироксилина и нитроглицеринового пороха и $cjL/\lambda>5{,}1\times\times10^3\div3{,}5\cdot10^{10}$ — для гексогена.

Параметр cjL/λ можно рассчитывать по экспериментально измеренным величинам — массовой скорости горения j и ширине предпламенной зоны L. Согласно [100, 102—104], для пироксилина и нитроглицеринового пороха $cjL/\lambda=10^3\div10^4$, для гексогена — 30$\div$50. Таким образом, условие (8. 26) выполняется для пироксилина и нитроглицеринового пороха и не выполняется для гексогена. Поэтому при горении первых двух веществ реакция в газовой фазе протекает в индукционном режиме — происходит самовоспламенение продуктов газификации конденсированного вещества, а при горении гексогена, напротив, пламя расположено близко к поверхности, и кондуктивный перенос тепла играет определяющую роль.

В связи с исследованием индукционного режима горения конденсированных систем в работе [101] специально изучались режимы протекания экзотермической химической реакции в одномерном потоке горючего газа применительно к порохам. Математическая формулировка задачи, использованная в [101], совпадает с изложенной выше, за исключением того, что вместо граничного условия (8. 3) задавалось условие постоянства концентрации горючего в сечении x=0. Из формулы (8. 3) следует, что условие $a=a_0$ при x=0 можно задавать только, если диффузионный поток через сечение x=0 равен нулю, т. е. при горении в режиме отрыва. Поэтому расчеты, выполненные в работе [101], справедливы только для промежуточного и индукционного режимов.

В работе [105] в отличие от [94] расчеты проводились для случая активированной реакции ($E\gg RT_b$). При этом, как и следовало ожидать, переход от одного режима горения к другому происходит очень резко, в узкой об-

ласти изменения параметров. На рис. 4.25, взятом из работы [105], показана зависимость параметра cjL/λ, характеризующего ширину зоны реакции, от комбинации параметров $f=\delta s/\beta \exp(1/\beta)$. Нижняя часть кривой соответствует условиям, при которых зона химической реакции перемещается к плоскости $x=0$ и граничное условие $a=a_0$ при $x=0$ становится неточным. Вид расчетной зависимости cjL/λ при малых f, которым отвечает индукционный режим горения, согласуется с (8. 27). На графике нанесены также точки, которые рассчитаны по приближенным формулам, полученным в работе [105]. В этой работе был использован подход, предложенный в первой работе Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого по теории нормального распространения пламени и изложенный в главе 1 (см. формулы (4. 26)—(4. 32)): в силу большой энергии активации считалось, что скорость реакции отлична от нуля только в узком интервале температур вблизи T_k. Рис. 4. 25 показывает, что приближенные формулы хорошо описывают поведение расчетной кривой.

Сложная ситуация при горении пороха, особенно в реальных условиях его применения при высоких давлениях, несомненно требует дальнейшего развития теоретических и экспериментальных работ в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. М.: Гостехиздат, 1953. 788 с.
2. *Кочин Н. Е., Кибель И. А., Розе Н. В.* Теоретическая гидромеханика. 4-е изд. М.: Физматгиз, 1963. 727 с.
3. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. ИЛ, 1960. 127 с.
4. *Гроот С. Р., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
5. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М.: Наука, 1967. 491 с.
6. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 929 с.
7. *Dixon-Lewis G.* Flame structure and flame reaction kinetics. II. — Proc. Roy. Soc. L., 1968, vol. A 307, N 1488, p. 111—135.
8. *Гришин А. М., Зеленский Е. Е.* Влияние многокомпонентной диффузии на нормальную скорость горения газовых смесей. — ФГВ, 1974, т. 10, № 1, с. 45—52.
9. *Баренблатт Г. И.* Подобие, автомодельность, промежуточная асимптотика. Л.: Гидрометеоиздат, 1978. 207 с.
10. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. 2-е изд. М.: Наука, 1966. 686 с.
11. *Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б.* Промежуточные асимптотики в математической физике. — УМН, 1973, т. 26, вып. 2, с. 115—129.
12. *Barenblatt G. I., Zeldovich Ya. B.* Self-similar solutions as intermediate asymptotics. — Ann. Rev. Fluid Mech., 1972, vol. 4, p. 285—312.
13. *Daniell P. J.* The theory of flame motion. — Proc. Roy. Soc. L., 1930, vol. A 126, N 802, p. 393—405.
14. *Зельдович Я. Б.* К теории распространения пламени. — ЖФХ, 1948, т. 22, с. 27—48.
15. *Алдушин А. П., Худяев С. И., Зельдович Я. Б.* Распространение пламени по реагирующей газовой смеси: Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1979. 27 с.
16. *Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Campbell D. E.* The theory of flame propagation. — J. Phys. Chem., 1953, vol. 57, № 4, p. 403—414.
17. *Канель Я. И.* О стабилизации решений задачи Коши для уравнений, встречающихся в теории горения. — Мат. сб., 1962, т. 59 (101), с. 245—272.
18. *Канель Я. И.* О стационарном решении для системы уравнений теории горения. — Докл. АН СССР, 1963, т. 149, № 2, с. 367—369.
19. *Новиков С. С., Рязанцев Ю. С.* О существовании и единственности решения системы уравнений тепловой теории горения. — ПМТФ, 1965, № 4, с. 86—88.
20. *Новожилов Б. В.* Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной среде. — Докл. АН СССР, 1961, т. 141, с. 151—153.
21. *Новиков С. С., Рязанцев Ю. С.* Анализ математических моделей горения конденсированной фазы. — Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 5, с. 1188—1191.

22. *Новиков С. С., Рязанцев Ю. С.* К теории горения конденсированных систем. — Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 6, с. 1448—1450.
23. *Ваганов Д. А., Худяев С. И.* Об одной стационарной задаче теории горения. — ФГВ, 1969, т. 5, № 2, с. 167—172.
24. *Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И.* Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонент через слой тугоплавкого продукта. — ФГВ, 1972, т. 8, № 2, с. 202—213.
25. *Бачелис Р. Д., Меламед В. Г.* О неединственности стационарных решений для системы уравнений теории горения при кусочно-постоянных константе скорости и коэффициентах теплопроводности и диффузии. — Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 6, с. 1338—1341.
26. *Бачелис Р. Д., Меламед В. Г.* О неединственности стационарного решения системы уравнений теории горения. — ПММ, 1966, т. 30, вып. 2, с. 368—374.
27. *Бачелис Р. Д., Меламед В. Г.* О неединственности стационарного решения для системы уравнений теории горения в случае постоянного отношения коэффициентов теплопроводности и диффузии. — ПМТФ, 1968, № 1, с. 161—167.
28. *Johnson W. E., Nachbar W.* Laminar flame theory and the steady, linear burning of a monopropellant. — Arch. Ration Mech. and Analysis, 1963, vol. 12, N 1, p. 58—92.
29. *Johnson W. E.* On a first-order boundary problem from laminar flame theory. — Arch. Ration. Mech. and Analysis, 1963, vol. 13, N 1, p. 46—54.
30. *Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.* Теория теплового распространения пламени. — ЖФХ, 1938, т. 12, вып. 1, с. 100—105.
31. *Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.* К теории равномерного распространения пламени. — Докл. АН СССР, 1938, т. 19, с. 693—695.
32. *Хитрин Л. Н.* Физика горения и взрыва. М.: Изд-во МГУ, 1957. 442 с.
33. *Соколик А. С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 427 с.
34. *Щетинков Е. С.* Физика горения газов. М.: Наука, 1965. 739 с.
35. *Вильямс Ф. А.* Теория горения. М.: Наука, 1967. 615 с.
36. *Zeldovich Y. B., Barenblatt G. I.* Theory of flame propagation. — Combust. and Flame, 1959, vol. 3, N 1, p. 61—74.
37. *Зельдович Я. Б.* Цепные реакции в горячих пламенах — приближенная теория скорости пламени. — Кинетика и катализ, 1961, т. 2, № 3, с. 305—318.
38. *Bush W. B., Fendell F. E.* Asymptotic analysis of laminar flame propagation for general Lewis number. — Combust. Sci. Techn., 1970, vol. 1, p. 421—428.
39. *Берман В. С., Рязанцев Ю. С.* К анализу задачи о тепловом распространении пламен методом сращиваемых асимптотических разложений. — ПММ, 1972, т. 36, вып. 4, с. 659—666.
40. *Ван-Дайк М.* Методы возмущений в механике жидкости. М.: Мир, 1967. 310 с.
41. *Колмогоров А. Н., Петровский И. Г., Пискунов Н. С.* Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием количества вещества, и его применение к одной биологической проблеме. — Бюл. МГУ, 1937, т. 1, сер. А, вып. Б.
42. *Зельдович Я. Б.* Распространение пламени по смеси, реагирующей при начальной температуре: Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1978. 25 с.
43. *Зельдович Я. Б.* — В кн.: Нелинейные волны. М.: Наука, 1980 (в печати).
44. *Зельдович Я. Б.* Классификация режимов экзотермической реакции в зависимости от начальных условий: Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1978. 7 с.
45. *Зельдович Я. Б., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М., Сивашинский Г. И.* О возникновении детонации в неравномерно нагретом газе. — ПМТФ, 1970, № 2, с. 76—84; Astronaut. acta, 1970, vol. 15, p. 313—321.
46. *Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б.* Об асимптотических свойствах автомодельных решений уравнений нестационарной фильтрации газов. — Докл. АН СССР, 1958, т. 118, № 4, с. 671—674.
47. *Канель Я. И.* О поведении решений задачи Коши при неограниченном возрастании времени для квазилинейных уравнений, встречающихся в теории горения. — Докл. АН СССР, 1960, т. 132, № 2, с. 268—271.
48. *Канель Я. И.* О некоторых задачах уравнений теории горения. — Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 2, с. 277—280.
49. *Канель Я. И.* О стабилизации решения уравнений теории горения при финитных начальных функциях. — Мат. сб., 1964, т. 65, № 3, с. 398—413.
50. *Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Гонтковская В. В.* Задача об очаговом тепловом взрыве. — Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 2, с. 380—383.
51. *Гельфанд И. М.* Задачи теории квазилинейных уравнений. — УМН, 1959, т. 14, вып. 2, с. 87—154.

52. *Spalding D. B.* Theoretical aspect of flame stabilization. An approxymate graphical method for the flame speed of mixed gases. — Aircraft. Eng., 1953, vol. 25, N 295, p. 264—276.
53. *Spalding D. B.* The theory of flame phenomena with a chain reaction. — Phil. Trans., 1956, vol. A 249, N 957, p. 1—25.
54. *Adams G. K., Cook G. B.* The effect of pressure on the mechanism and speed of the hydrazine decomposition flame. — Combust. and Flame, 1960, vol. 4, N 1, p. 9—18.
55. *Dixon-Lewis G., Williams A.* Some observations on the structure of a slow burning flame supported by the reaction between hydrogen and oxygen at atmospheric pressure. — In: 9th Symp. Combust, N. Y.: Acad. Press, 1963, p. 576—584.
56. *Шкадинский К. Г.* О разностном счете задач зажигания и горения с учетом диффузии и гидродинамики. — ФГВ, 1969, т. 5, № 2, с. 264—272.
57. *Stephenson P. L., Taylor R. G.* — Mech. Eng. Dept. Techn. Imperial College, 1970, Note BL/TN/B/33, October.
58. *Spalding D. B., Stephenson P. L., Taylor R. G.* A calculation procedure for the prediction of laminar flame speeds. — Combust. and Flame, 1971, vol. 17, N 1, p. 55—64.
59. *Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г.* Установление стационарного распространения пламени при зажигании газа накаленной поверхностью. — ПМТФ, 1969, № 5, с. 42—48.
60. *Ловачев Л. А.* Расчет характеристик бромо-водородного пламени. — Докл. АН СССР, 1969, т. 188, № 5, с. 1087—1089.
61. *Marble F. E., Adamson T. C.* Ignition and combustion in a laminar mixing zone. — In: Selected combustion problems. L.: Butterworths, 1954, p. 111—131.
62. *Spalding D. B.* Approximate solution of transient and two-dimensional flame phenomena: constant-enthalpy flames. — Proc. Roy. Soc. L., 1958, vol. A 245, N 1242, p. 352—372.
63. *Adler J.* The prediction of laminar flame speeds in stoichiometric mixtures with non-normal diffusion. — Combust. and Flame, 1965, vol. 9, N 3, p. 273—279.
64. *Новожилов Б. В.* Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973. 176 с.
65. *Зельдович Я. Б., Лейпунский О. И., Либрович В. Б.* Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975. 131 с.
66. *Раушенбах Б. В.* Вибрационное горение. М.: Физматгиз, 1961. 500 с.
67. *Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б.* Об устойчивости распространения пламени. — ПММ, 1959, т. 21, № 6, с. 856—859.
68. *Rosen J. B.* Theory of laminar flame stability. — J. Chem. Phys., 1954, vol. 22, N 4, p. 733—742.
69. *Соболев С. Л.* Уравнения математической физики. М.: Гостехиздат, 1954. 428 с.
70. *Титчмарш Э. Ч.* Разложения по собственным функциям, связанные с дифференциальными уравнениями второго порядка. М.: ИЛ, 1960. Ч 1. 278 с.
71. *Зельдович Я. Б.* Теория возмущений уравнений, обладающих группой инвариантности, на примере распространения пламени. — Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 567—569.
72. *Markstein G. H.* Experimental and theoretical studies of flame-front stability. — J. Aeronaut. Sci., 1951, vol. 18, N 3, p. 199—209.
73. *Зельдович Я. Б.* Структура и устойчивость стационарного ламинарного пламени при умеренно больших числах Рейнольдса: Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1979. 33 с.
74. *Дроздов Н. П., Зельдович Я. Б.* Диффузионные явления у пределов распространения пламени. Экспериментальные исследования флегматизации взрывчатых смесей окиси углерода. — ЖФХ, 1943, т. 17, № 3, с. 134—144.
75. *Зельдович Я. Б.* Теория горения и детонации газов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944. 71 с.
76. *Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б., Истратов А. Г.* О диффузионно-тепловой устойчивости ламинарного пламени. — ПМТФ, 1962, № 4, с. 21—26.
77. *Махвиладзе Г. М., Новожилов Б. В.* Двумерная устойчивость горения конденсированных систем. — ПМТФ, 1971, № 5, с. 51—59.
78. *Максимов Э. И., Шкадинский К. Г.* Об устойчивости стационарного горения безгазовых составов. — ФГВ, 1971, т. 7, № 3, с. 454—458.
79. *Алдушин А. П., Хайкин Б. И.* Влияние теплофизических характеристик на устойчивость стационарного горения безгазовых систем. — ФГВ, 1975, т. 11, № 1, с. 128—131.
80. *Алдушин А. П., Каспарян С. Г.* Тепло-диффузионная неустойчивость стационарной волны горения: Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1978, 22 с.

81. *Гришин А. М., Зеленский Е. Е.* Релаксационные колебания при горении газовых и пористых реагирующих систем. — В кн.: Материалы 4-й итоговой научной конференции по математике и механике. Томск: Изд-во 1974, ч. 2, с. 674—675.
82. *Алдушин А. П., Каспарян С. Г.* О тепло-диффузионной неустойчивости стационарного фронта горения. — Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 1, с. 67—70.
83. *Lewis B., Elbe G.* On the theory of flame propagation. — J. Chem. Phys., 1934, vol. 2, N 8, p. 537—546.
84. *Зельдович Я. Б.* К теории горения порохов и взрывчатых веществ. — ЖЭТФ, 1942, т. 12, вып. 11/12, с. 498—524.
85. *Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г.* Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе. — ФГВ, 1971, т. 7, № 1, с. 19—28.
86. *Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М.* Об одной предельной схеме распространения пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной среде. — ПМТФ, 1974, № 6, с. 107—116.
87. *Шкадинский К. Г., Хайкин В. И.* Влияние теплопотерь на распространение фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 104—109.
88. *Истратов А. Г., Либрович В. Б.* Устойчивость пламен: (Обзор). Итоги науки. Гидромеханика, 1965. М.: ВИНИТИ АН СССР, 1966. 67 с.
89. *Селезнева И. К.* Сферически симметричный оптический разряд как аналог диффузионного горения в смеси горючих газов. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 396—400.
90. *Кокочашвили В. И.* Особенности горения смесей водорода с бромом. — ЖФХ, 1951, т. 25, № 4, с. 445—460.
91. *Karlovitz B., Denniston D. W. Jr., Knapschaefer D. H., Wells F. E.* — Studies on turbulent flames. — In: 4th Symp. Combust. Baltimore, 1953. Williams and Wilkins, p. 613—620.
92. *Климов А. М.* Ламинарное пламя в турбулентном потоке. — ПМТФ, 1963, № 3, с. 49—58.
93. *Гремячкин В. М., Истратов А. Г.* Об устойчивости плоского пламени в потоке с градиентом скорости. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 305—308.
94. *Зайдель Р. М., Зельдович Я. Б.* О возможных режимах стационарного горения. — ПМТФ, 1962, № 4, с. 27—32.
95. *Зайдель Р. М.* О возможности устойчивого горения. — ПМТФ, 1962, № 5, с. 80—82.
96. *Асланов С. К.* Замечания к работе Р. М. Зайделя «О возможности устойчивого горения». — ПМТФ, 1963, № 4, с. 97—99.
97. *Беляев А. Ф.* О горении взрывчатых веществ. — ЖФХ, 1938, т. 12, вып. 1, с. 93—99.
98. *Беляев А. Ф.* О горении нитрогликоля. — ЖФХ, 1940, т. 14, вып. 8, с. 1009—1025.
99. *Похил П. Ф.* О механизме горения бездымных порохов. — В кн.: Физика взрыва, 1953, № 2, с. 207—214.
100. *Мержанов А. Г., Филоненко А. К.* О роли пламени в механизме горения порохов. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, № 3, с. 560—562.
101. *Мержанов А. Г., Филоненко А. К.* О тепловом самовоспламенении гомогенной газовой смеси. — Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 1, с. 143—146.
102. *Манелис Г. Б., Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И.* К вопросу о механизме горения порохов. — Докл. АН СССР, 1960, т. 133, № 2, с. 399—400.
103. *Похил П. Ф., Мальцев В. М., Лукашеня Г. В.* О горении баллистных порохов.— Докл. АН СССР, 1960, т. 135, № 4, с. 913—916.
104. *Глазкова А. П., Терешкин И. А.* О зависимости скорости горения взрывчатых веществ от давления. — ЖФХ, 1961, т. 35, № 7, с. 1622—1628.
105. *Хайкин Б. И., Руманов Э. Н.* К задаче о режимах экзотермической реакции в одномерном потоке. — ФГВ, 1975, т. 11, № 5, с. 671—677.

Глава 5 СЛОЖНЫЕ И ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНАХ

§ 1. Теория пламени с многостадийным превращением: цель и методы

Основная система уравнений; предположения и допущения

Тепловая теория распространения пламени, относящаяся к простым химическим реакциям (мономолекулярным, бимолекулярным, тримолекулярным), непосредственно приложима лишь к исключительным системам, например к распаду закиси азота. В подавляющем числе случаев химические реакции в пламенах идут по сложному механизму, чаще всего по цепному разветвленному механизму — с участием осколков молекул с ненасыщенными валентностями — атомов и радикалов. Специфика расчета пламен при цепном разветвленном механизме реакции состоит в том, что необходимо выписывать и решать уравнения для концентраций веществ, отсутствующих в исходном и конечном состояниях смеси. Скорость образования и размножения активных центров, в частности радикалов, существенно зависит от температуры — элементарные акты химического превращения, как правило, имеют значительные энергии активации. Выделение тепла при реакции и теплопроводность являются важными факторами в распространении пламени и при цепном механизме реакции, за исключением таких редких случаев, как, например, чрезвычайно разбавленная смесь 0,1 % CS_2+воздух, реагирующая практически при постоянной температуре.

В последнее время многими авторами для конкретных химических систем выписывалась система уравнений диффузии реагирующих веществ, активных центров и теплопроводности в стационарном пламени, которая решалась либо с помощью численного интегрирования, либо приближенно, аналитически.

Для системы большого числа дифференциальных уравнений наилучшим способом численного нахождения стационарного решения является метод «установления», примененный впервые в теории горения Сполдингом [1]. В этом методе, о котором мы уже рассказывали в § 5 главы 4, ведется расчет нестационарной задачи с начальными условиями, заведомо обеспечивающими выход на режим распространения пламени. В ходе расчета при достаточно больших временах получается решение, описывающее распространение пламени с постоянной скоростью.

Вслед за первыми численными расчетами [1—4] структуры и скорости распространения пламен, в которых использовались простейшие схемы цепных и сложных реакций, последовали более сложные расчеты для конкретных горючих смесей с привлечением новейших данных по кинетике и механизму химических реакций. Исследовались характеристики стационарных пламен, образующихся при горении смесей метана [5—8], водорода [9, 10],

при разложении гидразина [11], озона [12, 13], в смесях брома с водородом [14—16] и других.

Возможность численного расчета, чрезвычайно расширившаяся в последнее время в связи с быстрым развитием вычислительной техники, не только не исключает, но увеличивает потребность в аналитической теории явления. Эта теория должна давать основные физические представления о характере процесса и аналитический — пусть даже приближенный — вид зависимостей интересующих нас величин (скорости пламени, концентрации активных центров и т. п.) от давления, температуры горения и энергий активации элементарных актов реакций. Действительно, аналитические зависимости наиболее удобны для получения качественных выводов. Аналитическая теория может уточняться путем сравнения с численными расчетами. С другой стороны, она необходима для осмысления результатов численных расчетов, их интерпретации и сокращения количества численных расчетов.

Структура фронта пламени при многостадийном механизме химического превращения, естественно, является более сложной, чем в случае одностадийной реакции, и определяется взаимодействием различных стадий процесса. Так, например, в зависимости от соотношения между кинетическими параметрами различных элементарных актов несколько стадий химического превращения могут либо протекать в одной зоне (режим «слияния» стадий), либо быть пространственно разделенными и взаимодействовать друг с другом посредством тепловых и диффузионных потоков (режим теплового и/или диффузионного «управления»); узкие зоны элементарных реакций, обладающих большими энергиями активаций, могут чередоваться с зонами индукционного режима горения (режим «отрыва»). Возможны и другие варианты тепловой и диффузионной структуры пламени.

С математической точки зрения сложность задачи о распространении пламени с многостадийным превращением обусловлена наличием нескольких безразмерных параметров (главные из них — энергии активации, отнесенные к энергии теплового движения при некоторой характерной температуре, например, температуре горения, и относительные величины предэкспоненциальных множителей), разных по своей величине и значению. Во многом структура и скорость распространения пламени определяются соотношениями между величинами безразмерных энергий активации элементарных стадий реакции.

В основной системе уравнений распространения одномерного стационарного пламени со сложным химическим превращением, записанной в движущейся вместе с фронтом пламени системе координат,

$$\frac{dJ_т}{dx}=\sum_{k=1}^{l} Q_k W_k(a_i,\ H), \qquad J_т=\rho u H-\frac{\lambda}{c}\frac{dH}{dx} \qquad \left(H=\int^{T} c\,dT\right), \tag{1.1}$$

$$\frac{dJ_i}{dx}=\sum_{k=1}^{l} \nu_{ki} W_k(a_i,\ H), \qquad J_i=\rho u a_i-\rho D_i\frac{da_i}{dx}, \quad i=1,\ 2, \ldots, N-1, \tag{1.2}$$

в левой части уравнений записаны изменения полных потоков (конвективных плюс кондуктивных) тепла $J_т$ и полных потоков химических компонентов смеси J_i, в правой — источники или стоки тепла и вещества, обусловленные химическим превращением. Суммирование производится по всем элементарным реакциям — прямым и обратным (общее их число равно l), Q_k и W_k — тепловой эффект и скорость k-й химической реакции (для обеспечения суще-

ствования решения полагаем, что $W_k=0$ в некотором малом интервале температур вблизи исходной температуры смеси), ν_{ki} — стехиометрический коэффициент i-го компонента реагирующей смеси в k-й реакции. Число уравнений диффузии равно числу химических компонентов в системе N без одного (для отыскания: его концентрации можно использовать условие постоянства давления в пламени). В (1. 1), (1. 2) при записи выражений для потоков введены обозначения: ρ — плотность газа, u — его скорость, H — энтальпия, T — температура, a_i — относительная концентрация i-го компонента системы, и сделаны упрощения в отношении процессов молекулярного переноса. В качестве определяющих структуру пламени процессов принимаются кондуктивная теплопроводность (коэффициент теплопроводности λ) и диффузия участвующих в реакции компонентов. Диффузия каждого компонента описывается посредством коэффициента бинарной диффузии D_i между этим компонентом и остальным газом. Перекрестными эффектами: термодиффузией, бародиффузией, диффузионной теплопроводностью пренебрегается. Кроме того, считается, что теплоемкость при постоянном давлении c не зависит от состава — учитывается ее зависимость только от температуры. Эти упрощения являются обычными в теории горения; они позволяют в значительной степени упростить задачу, сохраняя основные черты явления. Действительно, в ряде исследований [17, 18] при помощи численных методов были выполнены оценки влияния на структуру пламени со сложными реакциями перекрестных эффектов молекулярного переноса и более точные расчеты диффузионных и тепловых потоков; при этом оказалось, что полученные поправки не изменяют существенно основных результатов исследования.

В качестве граничных условий задаются состав и энтальпия (температура) исходной смеси

$$x=-\infty, \qquad H=H_0, \qquad a_i=a_{i0} \tag{1.3}$$

и условия полного термодинамического равновесия за фронтом пламени

$$x=+\infty, \qquad \frac{dH}{dx}=0, \qquad \frac{da_i}{dx}=0. \tag{1.4}$$

Из уравнений (1. 1), (1. 2) следует, что вместо (1. 4) можно использовать условия

$$x=+\infty, \qquad H=H_f, \qquad a_i=a_{if}, \tag{1.5}$$

где конечные равновесные значения энтальпии и концентраций определяются из системы уравнений термодинамического равновесия

$$\sum_{k=1}^{l} Q_k W_k(a_{if}, H_f)=0, \tag{1.6}$$

$$\sum_{k=1}^{l} \nu_{ki} W_k(a_{if}, H_f)=0. \tag{1.7}$$

(В этой главе все величины при $x=+\infty$ отмечены нижним индексом f.) На первый взгляд кажется, что в (1. 6) и (1. 7) входят такие же величины, что и в уравнения кинетики. Однако, как известно из статистической физики, отношения между W_k для прямых и обратных реакций могут быть вычислены через термодинамические величины (см. § 1 главы 1). Поэтому все значения a_{if} подчиняются более простым уравнениям закона действующих масс, в котором константы, зависящие только от температуры, известны с очень хорошей

точностью (точность, с которой известны или могут быть вычислены W_k, намного хуже). Величина H_f вычисляется из тривиального уравнения баланса энергии. В работе [19] была доказана единственность решения системы уравнений термодинамического равновесия, несмотря на ее нелинейность, при любом числе участвующих в химическом превращении компонент и любом числе элементарных стадий.

Целью исследования является определение распределений концентраций реагирующих веществ, энтальпии (температуры) и массовой скорости распространения пламени $m=\rho u$, которая является константой в силу уравнения неразрывности. Общий порядок системы (1. 1)—(1. 2) равен $2N$ (каждое уравнение второго порядка), столько же имеется граничных условий. Как и в случае одностадийной реакции, из-за инвариантности уравнений и граничных условий по отношению к сдвигу пространственной координаты для решения системы достаточно $2N-1$ условий; необходимость удовлетворить еще одному условию позволяет определить массовую скорость горения.

Понизим порядок уравнения теплопроводности введением новой независимой переменной*

$$z=(H-H_0)/(H_f-H_0), \tag{1.8}$$

характеризующей только тепловую часть энтальпии (без химической энергии) и новой функции

$$p=\left[\rho u(H-H_0)-\frac{\lambda}{c}\frac{dH}{dx}\right]\Big/\rho u(H_f-H_0) \tag{1.9}$$

— полного теплового потока, отсчитываемого от своего значения в исходной смеси (при $x=-\infty$).

Тогда уравнения и граничные условия примут вид

$$m^2\frac{c(z)}{\lambda(z)}(z-p)\frac{dp}{dz}=\sum_{k=1}^{l}\frac{Q_k}{H_f-H_0}W_k, \tag{1.10}$$

$$m^2\frac{c(z)}{\lambda(z)}(z-p)\frac{d}{dz}\left[a_i-\mathrm{Le}_i(z)(z-p)\frac{da_i}{dz}\right]=\sum_{k=1}^{l}\nu_{ki}W_k, \tag{1.11}$$

$$z=0,\qquad p=0,\qquad a=a_{i0}, \tag{1.12}$$

$$z=1,\qquad p=1,\qquad a_i=a_{if}. \tag{1.13}$$

Здесь $\mathrm{Le}_i=c\rho D_i/\lambda$ — число Льюиса i-го компонента смеси.

Перейдем к изложению основных аналитических методов, используемых в теории пламен с многостадийным превращением.

Приближенный метод расчета горячих пламен со сложными и цепными реакциями

Изучение структуры горячих пламен с многостадийным химическим превращением целесообразно начать с приближенного способа, уже использовавшегося нами при изложении тепловой теории распространения пламени (см. § 3 главы 4). Основная идея этого способа, предложенного в 1961 г. одним из авторов в работе [20], заключается в том, что распределения температуры и концентраций реагирующих веществ в зонах химического прев-

* Переменная z является однозначной функцией температуры только, если распределение температуры описывается монотонной функцией пространственной координаты. Поэтому преобразование (1. 8) в случае немонотонной зависимости температуры от координаты должно применяться на участке между соседними экстремумами температуры. Такая ситуация реализуется, в частности, при наличии диссоциации за фронтом пламени.

ращения не отыскиваются в процессе решения задачи, а задаются a priori — экстраполированием решений уравнений в зонах подогрева и диффузии в зону химической реакции. Такая процедура на первый взгляд может дать только грубые оценки. Однако, как было продемонстрировано в § 3 главы 4, она дает в ряде случаев правильные зависимости для основных интересующих нас величин: скорости распространения пламени, концентрации реагирующих центров, ширины пламени и отдельных его зон. Кроме того, этот способ отличается большой наглядностью и простотой — преимуществами, особенно ценными для начального этапа построения теории, когда нужно быстро получить качественно правильные результаты.

Более детальный анализ показывает, что построение асимптотических решений в теории пламен со сложной химической кинетикой приводит к появлению в результатах безразмерных поправочных множителей порядка единицы (типа множителя $\sqrt{2}$ в теории теплового распространения пламени с одностадийной реакцией), но оставляет в силе получающиеся в рамках простого подхода функциональные соотношения между основными параметрами задачи. В частности, сохраняется вид формул для скорости распространения пламени и для концентрации активных центров, т. е. соотношений, которые могут быть в первую очередь использованы для сравнения теории с экспериментальными данными.

Приложение рассматриваемого приближенного подхода к пламенам со сложной кинетикой начнем с неразветвленной цепной химической реакции, включающей два элементарных химических акта: зарождение цепи

$$A+M \rightarrow 2B+M, \qquad (1.14)$$

где А — исходное горючее вещество, В — активный центр, М — любая частица, и продолжение цепи

$$A+B \rightarrow C+B \qquad (1.15)$$

(С — конечный продукт), скорости которых равны



$$W_1 = \frac{dB}{dt} = 2k_1AM, \qquad k_1 = k_1^0 e^{-E_1/RT}, \qquad (1.16)$$



$$W_2 = \frac{dC}{dt} = k_2AB, \qquad k_2 = k_2^0 e^{-E_2/RT}, \qquad (1.17)$$

соответственно. Здесь и ниже абсолютные молярные концентрации вещества обозначаются их символами.

Энергии активаций обеих реакций будем полагать большими, так что E_1/RT_f, $E_2/RT_f \gg 1$ (T_f — температура горения).

В случае неразветвленной цепной реакции число активных центров растет только благодаря реакции зарождения цепи; в реакции продолжения их число сохраняется. Но реакция зарождения цепи, как правило, имеет бо́льшую, чем у реакции продолжения, энергию активации и идет поэтому с небольшой скоростью. Концентрация активных центров в пламени в силу этих обстоятельств незначительна, и ею можно пренебрегать в энергетическом балансе химического превращения и балансе потребления исходного вещества А. Однако, несмотря на небольшую концентрацию активных центров, превращение А в С идет со значительной скоростью в силу большой величины константы реакции продолжения цепи k_2. Поэтому при расчете скорости распро-

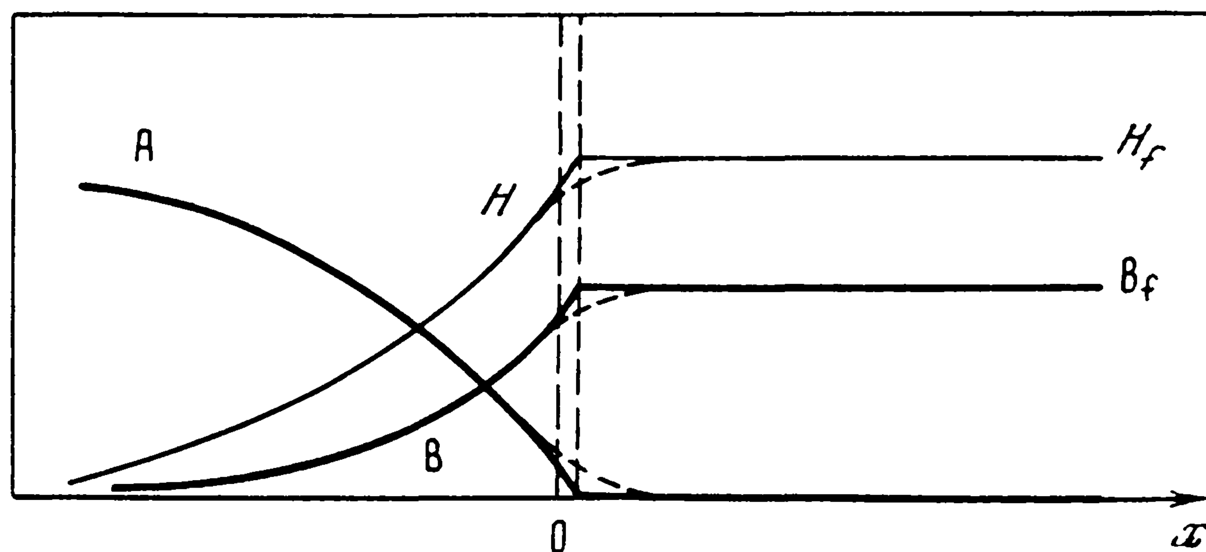


Рис. 5.1

Структура пламени при неразветвленной цепной реакции (кинетический механизм простейшего типа) Истинные распределения в зоне реакции показаны пунктиром; распределения, полученные экстраполяцией внешних решений в зону реакции, — сплошными линиями. А — исходное вещество, В — активный центр, H — энтальпия

странения пламени сведения о величине концентрации активных центров имеют первостепенное значение.

Поместим начало координат $x=0$ в зоне химической реакции в пламени в точке, где температура достигает температуры горения — рис. 5.1. В этой зоне (обозначена вертикальными пунктирными линиями) одновременно протекают и реакция зарождения цепи, и реакция ее продолжения — в ней создаются условия для максимальной скорости протекания обоих элементарных актов химического процесса: максимальная температура, необходимые условия для диффузионного притока вещества А, наличие активных центров В.

Слева от зоны химической реакции находится свежая смесь, в которую тепло поступает посредством механизма теплопроводности, справа, при $x > 0$, — горячие продукты реакции.

Распределение температуры в зоне подогрева, в которой химической реакцией можно пренебречь, найдем из уравнения теплопроводности

$$\rho u \frac{dH}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{\lambda}{c} \frac{dH}{dx} \tag{1.18}$$

с граничными условиями

$$x = -\infty, \quad H = H_0, \qquad x = 0, \quad H = H_f. \tag{1.19}$$

Интегрируя уравнение (1. 18) один раз с учетом условия $\rho u = \rho_0 u_0 = \text{const}$ (ρ_0 — плотность исходной смеси с температурой T_0, u_0 — скорость распространения пламени относительно исходной смеси), получим

$$H - H_0 = \frac{\lambda}{\rho u c} \frac{dH}{dx}, \tag{1.20}$$

второе интегрирование приводит к искомой зависимости $x = x\,(H)$:

$$x \leqslant 0, \qquad x = \frac{1}{\rho u} \int\limits_{H_f}^{H} \frac{\lambda}{c} \frac{dH}{H - H_0} \tag{1.21}$$

(λ/c рассматривается как функция температуры). В зоне продуктов реакции $x > 0$ приближенно считается, что

$$H = H_f. \tag{1.22}$$

На самом деле в окрестности плоскости $x=0$ выделение тепла вызывает отклонение распределения энтальпии от задаваемого уравнением (1. 21); будем приближенно считать его справедливым вплоть до $x=0$, так что распределение энтальпии изображается кривой с изломом (см. рис. 5.1).

Распределение концентрации реагирующего вещества A получается из уравнения диффузии, записанного для относительной весовой концентрации a (здесь и ниже относительные концентрации обозначаются так же, как и абсолютные, но строчными буквами; соответствующий нижний индекс проставляется у всех величин, характеризующих данное вещество):

$$\rho u \frac{da}{dx} = \frac{d}{dx} \rho D_a \frac{da}{dx} \tag{1.23}$$

с граничными условиями

$$x=-\infty, \quad a=a_0, \qquad x=0, \quad a=0. \tag{1. 24}$$

Интегрируя соотношение (1. 23) один раз, получаем

$$a - a_0 = \frac{\rho D_a}{\rho u} \frac{da}{dx}. \tag{1.25}$$

Поскольку ρD_a рассматривается как функция энтальпии, для дальнейшего интегрирования целесообразно перейти от независимой переменной x к переменной H; поделив (1. 25) на (1. 20), находим

$$\frac{\lambda}{\rho D_a c} \frac{dH}{H - H_0} = \frac{da}{a - a_0}. \tag{1.26}$$

Доводя интегрирование до конца, получаем решение

$$x \leqslant 0, \qquad a = a_0 \left[1 - \exp \int\limits_{H_f}^{H} \frac{\lambda}{\rho D_a c} \frac{dH}{H - H_0} \right], \tag{1.27}$$

переходящее в линейную зависимость при λ, ρ, D, c, не зависящих от температуры.

За фронтом реакции имеем приближенно

$$x > 0, \qquad a=0. \tag{1. 28}$$

При постоянных, не зависящих от температуры λ, c и ρD_a формулы (1. 21) и (1. 27) дают обычные михельсоновские распределения

$$x \leqslant 0, \qquad T = T_0 + (T_f - T_0) \exp(\rho u c x / \lambda),$$

$$a = a_0 [1 - \exp(ux/D_a)]. \tag{1.29}$$

Для приближенного решения задачи экстраполируем распределения $H(x)$ и $a(x)$ в зону химической реакции в соответствии с соотношениями (1. 21) и (1. 27). Экстраполирование, как будет видно дальше, можно проводить по прямым, т. е. из распределений $H(x)$ и $a(x)$, полученных в зоне подогрева, необходимо знать только их производные при $x=0$ (в точке излома кривых распределений энтальпии и концентрации)

$$\left. \frac{dH}{dx} \right|_{x=-0} = \rho u \left(\frac{c}{\lambda} \right)_f (H_f - H_0), \tag{1.30}$$

$$\left. \frac{da}{dx} \right|_{x=-0} = -\frac{\rho u}{(\rho D_a)_f} a_0. \tag{1.31}$$

Найдем также распределение активных центров. Активные центры рождаются в узкой зоне около начала координат: влево, навстречу потоку, они проникают благодаря диффузии, вправо — уносятся потоком газа. Поскольку процессы рекомбинации активных центров в кинетической схеме (1. 14), (1. 15) не рассматриваются, концентрация их в продуктах горения постоянна.

Уравнение диффузии (1. 2), записанное для активных центров в области $x<0$ и проинтегрированное при условии равенства нулю полного потока, имеет вид

$$\rho u b-\rho D_b\frac{db}{dx}=0,$$

где b — концентрация активных центров, D_b — их коэффициент диффузии. Интегрируя, получаем

$$x\leqslant 0,\quad b=b_r\exp\int\limits_{H_f}^{H}\frac{\lambda}{\rho D_b c}\frac{dH}{H-H_0};\qquad x>0,\quad b=b_r. \tag{1.32}$$

Здесь b_r — относительная концентрация активных центров в зоне реакции, которая наряду со скоростью распространения пламени подлежит определению.

Искомые величины — скорость распространения пламени и концентрацию активных центров — найдем, рассматривая интегральные соотношения для вещества B и вещества A. Первое из них может быть написано в виде

$$\rho u b_r=\mu_b\int W_1dx \tag{1.33}$$

(μ — молекулярный вес). Здесь интегрирование проводится по зоне элементарной химической реакции зарождения цепи; реакция продолжения цепи, как уже указывалось раньше, на концентрацию активных центров не оказывает влияния. Соотношение (1. 33) следует из уравнения диффузии (1. 2), записанного для вещества B с учетом реакции (1. 14), если его проинтегрировать по x от $-\infty$ до $+\infty$ и учесть граничные условия.

Прежде чем приступить к интегрированию в (1. 33), в выражении для скорости реакции зарождения цепи следует от абсолютных молярных концентраций перейти к относительным

$$W_1=\frac{2}{\mu_a\bar{\mu}}a\rho^2k_1^0\exp(-E_1/RT) \tag{1.34}$$

($\bar{\mu}$ — средний молекулярный вес смеси). Относительная концентрация частиц M равна единице, константа скорости реакции рассчитана на один моль.

Интегрирование в (1. 33) следует вести по узкой зоне, прилегающей к $x=0$. Поэтому представим множители, стоящие перед аррениусовской функцией, в виде рядов, удерживая первые члены разложения:

$$a=\frac{da}{dx}\bigg|_{x=-0}x=-\frac{\rho u}{(\rho D_a)_f}a_0x,\qquad \rho^2=\rho_f^2+2\rho_f\frac{d\rho}{dx}\bigg|_{x=-0}x, \tag{1.35}$$

а в показателе аррениусовской экспоненты произведем разложение в ряд

$$-\frac{E_1}{RT}\cong-\frac{E_1}{RT_f}+\frac{E_1}{RT_f^2}\frac{dT}{dx}\bigg|_{x=-0}x=-\frac{E_1}{RT_f}+\frac{E_1(H_f-H_0)}{RT_f^2}\frac{\rho u}{\lambda_f}x. \tag{1.36}$$

Здесь использованы равенства $c_f=dH/dT\,|_{x=-0}$ и (1. 30).

Подставляя эти соотношения в интеграл в (1. 33) и оставляя от разложения ρ^2 только первый член *, получим

$$\rho u b_r = 2\frac{\mu_b}{\mu_a\bar{\mu}} k_1^0 \int_{-\infty}^{0} a\rho^2 e^{-E_1/RT} dx = -2\frac{\mu_b}{\mu_a\bar{\mu}} a_0 \frac{\rho u}{(\rho D_a)_f} \rho_f^2 k_1^0 e^{-E_1/RT_f} \times$$
$$\times \int_{-\infty}^{0} x e^{\frac{E_1(H_f-H_0)}{RT_f^2}\frac{\rho u}{\lambda_f}x} dx = 2\frac{\mu_b}{\mu_a\bar{\mu}} a_0 \frac{\rho_f^2}{(\rho D_a)_f} \frac{\lambda_f^2}{\rho u (H_f - H_0)^2} \times$$
$$\times \left(\frac{RT_f^2}{E_1}\right)^2 k_1^0 e^{-E_1/RT_f}. \tag{1.37}$$

Из полученного выражения определим концентрацию активных центров в зоне реакции

$$b_r = 2\frac{\mu_b}{\mu_a\bar{\mu}} \frac{a_0\rho_f^2}{(\rho D_a)_f} \left(\frac{\lambda}{c}\right)_f^2 \frac{1}{(\rho u)^2} \left(\frac{c_f RT_f^2}{E_1(H_f - H_0)}\right)^2 k_1^0 e^{-E_1/RT_f}. \tag{1.38}$$

Теперь составим уравнение для количества сгорающего вещества А: поток его, натекающий на фронт пламени, полностью потребляется в зоне реакции, т. е.

$$\rho u a_0 = \mu_a \int W_2 dx = \frac{1}{\mu_b} \int ab\rho^2 k_2^0 e^{-E_2/RT} dx. \tag{1.39}$$

Уравнение (1. 39) можно получить, проинтегрировав уравнение (1. 23), записанное с учетом потребления вещества А в химической реакции, по x от $-\infty$ до $+\infty$ с учетом граничных условий.

Проводя интегрирование в (1. 39) так же, как и при выводе (1. 37), получим

$$\rho u a_0 = \frac{a_0}{\mu_b} \frac{\rho_f^2}{(\rho D_a)_f} \frac{\lambda_f^2}{\rho u (H_f - H_0)^2} \left(\frac{RT_f^2}{E_2}\right)^2 b_r k_2^0 e^{-E_2/RT_f}. \tag{1.40}$$

Подставляя в это выражение b_r из (1. 38), определяем массовую скорость горения

$$(\rho u) = \left(\frac{2a_0}{\mu_a\bar{\mu}}\right)^{1/4} \frac{\rho_f}{(\rho D_a)_f^{1/2}} \frac{\lambda_f}{c_f} \left(\frac{c_f RT_f^2}{E_1(H_f - H_0)}\right)^{1/2} \left(\frac{c_f RT_f^2}{E_2(H_f - H_0)}\right)^{1/2} \times$$
$$\times \sqrt[4]{k_1^0 k_2^0} \exp(-(E_1 + E_2)/4RT_f). \tag{1.41}$$

Какие физические выводы следуют из формулы (1. 41) для скорости распространения пламени?

1. Скорость пламени зависит от температуры горения по закону Аррениуса с теплотой активации, равной одной четверти суммы энергии активации рождения цепей и энергии активации реакции продолжения цепи. Этот результат был получен впервые Сполдингом [1] с привлечением специальной гипотезы, согласно которой состав реагирующего газа и, в частности, концентрация активных центров, при данной температуре в пламени принимались такими же, как и в гомогенной реакционной зоне.

* При подстановке в интеграл (1. 33) множителей перед аррениусовской экспонентой следует ограничиваться первыми ненулевыми членами разложений в точке $x=0$, так как аррениусовская функция действует подобно δ-функции, т. е. выделяет значение функции, на которую умножается, в точке $x=0$.

Температурная зависимость величин

$$(c_f R T_f^2 / E_1 (H_f - H_0))^{1/2}, \qquad (c_f R T_f^2 / E_2 (H_f - H_0))^{1/2} \tag{1.42}$$

усиливает температурную зависимость скорости горения, т. е. эквивалентна увеличению теплоты активации: к величине (E_1+E_2) добавляется $\Delta E \approx \approx 2RT_f - (c_f R T_f^2/(H_f - H_0))$. Действительно, величина $T_f^2/(H_f-H_0)$ приближенно пропорциональна $\exp(\Delta E/4RT_f)$ (см. формулу (2. 41) главы 1).

2. Скорость распространения пламени u_n не зависит от давления P. В самом деле, $D \sim P^{-1}$, величины a_0, λ, c не зависят от давления, и поэтому зависимость от давления в правой части (1. 41) проявляется только через $\rho_f \sim P^{-1}$. Но в левую часть формулы ρ_0 входит в такой же степени.

Этот результат отличается от результата Сполдинга ($u_n \sim P^{-1/4}$) [1], так как в его работе реакция образования активных центров предполагалась мономолекулярной (A $\rightarrow$ 2B), тогда как здесь этот процесс рассматривается как бимолекулярный (A+M $\rightarrow$ 2B+M), что больше соответствует действительности, поскольку только при столкновении энергия поступательного движения молекул может перейти в энергию внутреннего движения и может быть использована для диссоциации.

Независимость скорости пламени от давления для кинетического механизма (1. 14), (1. 15) является следствием общего утверждения, сформулированного в § 4 главы 1: любая совокупность бимолекулярных процессов, т. е. реакций, идущих в результате попарных столкновений между собой или с атомами, или с радикалами, приводит к скорости пламени, не зависящей от давления. В точной теории при любой степени сложности и многостадийности химического превращения существует точное подобие между «бимолекулярными» пламенами при разных давлениях: при изменении давления все линейные размеры меняются пропорционально длине свободного пробега, т. е. как $1/P$, а все времена — как время свободного пробега, так же как $1/P$. Скорость «бимолекулярного» пламени можно представить как скорость молекул, умноженную на малый безразмерный множитель, зависящий от безразмерных кинетических характеристик реакций — вероятностей реакций при одном столкновении молекул.

3. Выражение для концентрации активных центров, получающееся после подстановки найденного выражения для массовой скорости горения в (1. 38), имеет вид

$$b_r = \left(\frac{2a_0\mu_b^2}{\mu_a \bar{\mu}} \left(\frac{E_2}{E_1} \right)^2 \frac{k_1^0 \exp(-E_1/RT_f)}{k_2^0 \exp(-E_2/RT_f)} \right)^{1/2}. \tag{1.43}$$

Заметим, что конечная концентрация активных центров зависит от отношения скорости реакции зарождения центров к скорости реакции продолжения цепи. Зависимость величины b_r от константы скорости второй реакции является косвенной, так как эта реакция не приводит к уничтожению активных центров; от константы k_2^0 зависит скорость пламени и условия протекания реакции рождения центров.

Проведенный анализ дает правильные результаты только, если значение концентрации b_r меньше равновесной b_e, отвечающей полному термодинамическому равновесию при температуре T_b. В противном случае нужно учитывать реакцию рекомбинации 2B+M $\rightarrow$ A+M при рассмотрении уравнения для B. Если условие $b_r < b_e$ выполнено, то за фронтом пламени продолжается реакция образования вещества B и очень далеко его концентрация достигает значения b_e, но эта область уже не влияет на скорость горения.

Заканчивая изложение приближенного способа расчета скорости распространения пламен с многостадийным превращением, отметим, что основные результаты, полученные этим методом, сохраняются и при применении асимптотических методов исследования, о которых будет рассказываться в следующих разделах этой главы. Это неудивительно, поскольку изложенный приближенный способ также представляет собой первую ступень асимптотического метода. Действительно, экстраполяцию можно осуществить не прямой, а параболой любой степени, коэффициенты которой выбираются из дополнительных условий (в частности, сглаживания излома) и дополнительных моментных интегральных соотношений. Уточнения, полученные на дальнейших этапах, будут касаться главным образом некоторых безразмерных множителей в основных функциональных соотношениях. Излагаемое ниже общее представление асимптотического метода поволяет дать оценку границ применимости и точности первой ступени — изложенного выше приближенного подхода, главное преимущество которого в простоте и ясности используемых в теории физических представлений, допущений и гипотез.

Асимптотический метод в применении к пламенам со сложной структурой

Поскольку скорости химических реакций, присутствующие в правых частях уравнений (1. 10), (1. 11), практически отличны от нуля лишь в узкой области изменения температуры (в силу больших энергий активации), исследование структуры фронта пламени со сложным химическим превращением и определение скорости распространения пламени можно проводить, выделяя во фронте пламени зоны, различные по масштабу: широкие, в которых химическое превращение отсутствует и действуют лишь одни процессы диффузии и теплопроводности, и узкие, в которых протекают определенные стадии химического превращения. Для исследования скорости «переработки» вещества в узких зонах целесообразно выбрать новый масштаб независимой переменной (в нашем случае температуры), произвести их «растяжение» и упростить уравнения внутри этих зон. Затем решения внутри химических зон («внутренние» решения) и вне их («внешние» решения) нужно срастить — потребовать, чтобы по определенным правилам, естественно связанным с физическим смыслом задачи, внешние решения переходили во внутренние, и наоборот.

Метод сращиваемых асимптотических разложений в последнее время получил широкое распространение в исследованиях по горению [21—28] (см. также обзоры [29, 30]). Берущий свое начало в гидродинамике вязкой жидкости от работ Прандтля по пограничному слою [31], а в теории горения — от работ по тепловому распространению пламени [32—34], в которых получение внутренних и внешних решений основывалось на определенных вполне конкретных физических гипотезах, этот метод сравнительно недавно получил завершенное математическое обоснование для систем линейных дифференциальных уравнений [35, 36]. Для нелинейных уравнений, которыми, в частности, описываются процессы горения, обоснование метода получить не удается ввиду существенных математических трудностей. Тем не менее была развита последовательная логистика оперирования с асимптотическими рядами в представлении внешних и внутренних переменных и их сращивания; этим методом было решено большое количество гидродинамических и других задач механики сплошной среды. Детальное изложение метода сращиваемых асимптотических решений имеется в книгах [37—40] (см. также обзор [41]).

Следует отметить, что формализация метода сращиваемых асимптотических разложений, кроме своей положительной стороны (фактически был

создан новый эффективный математический аппарат), имела и некоторые отрицательные последствия. В теории горения это проявилось в том, что в задачах стали использоваться представления основных уравнений в переменных, имеющих отвлеченный смысл и плохо поддающихся физической интерпретации. В итоге получающиеся результаты носили в достаточной степени абстрактный характер и теряли в своей убедительности.

С другой стороны, формализация метода сращиваемых разложений привела к некоторому преувеличению его возможностей и, в частности, к неадекватным представлениям о его обоснованности. В действительности этот метод зачастую приводит к таким же выводам и имеет ту же степень обоснованности, что и другие приближенные методы (например, [20]), не имеющие, может быть, столь же последовательной аргументации и явно базирующиеся на ряде физических предположений. В своей основе логика делаемых частных физических предположений зачастую совпадает с логикой использования асимптотических представлений, чем и объясняется совпадение результатов. В то же время их использование приводит к большей физической ясности и наглядности, простоте математических выкладок и облегчает интерпретацию получаемых результатов.

По-видимому, оптимальным является сочетание метода сращиваемых асимптотических разложений с более наглядными физическими представлениями: в монографии авторы стремились подчинить изложение материала именно такому принципу. Кроме того, метод сращиваемых асимптотических разложений излагается в форме, допускающей более прозрачное физическое истолкование, соответствующим образом выбраны и основные переменные. Поэтому форма изложения зачастую отличается от принятой в последних публикациях советских и иностранных авторов.

Итак, предположим, что функции скоростей химических реакций W_k зависят от малых параметров ε_k: $W_k = W_k(a_i, T, \varepsilon_k)$ (таким малым параметром при аррениусовской зависимости является обратная величина безразмерной энергии активации $\varepsilon_k = RT_k/E_k$, где $T_k = T_0 + \int\limits_{H_0}^{H_k} dH/c(H)$ — характерная температура, при которой протекает реакция), так что при стремлении ε_k к нулю скорость реакции быстро (экспоненциально) стремится к нулю при всех температурах, за исключением узкой области вблизи характерной температуры реакции, размеры которой уменьшаются с уменьшением ε_k. Так, если предположить аррениусовскую зависимость от температуры для всех стадий химического превращения, приведенное утверждение относительно свойств функций W_k можно конкретизировать записью

$$W_k = \widetilde{W}_k(a_i)\, e^{-E_k/RT} = \widetilde{W}_k(a_i)\, e^{-1/\varepsilon_k} \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon_k} \frac{\int\limits_{H}^{H_k} dH/c(H)}{\sigma(H_k - H_0) + \int\limits_{H_0}^{H} dH/c(H)} \right) =$$

$$= \widetilde{W}_k(a_i)\, e^{-1/\varepsilon_k} \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon_k} \frac{\int\limits_{z}^{z_k} dz/c(z)}{\dfrac{H_k - H_0}{H_f - H_0}\sigma + \int\limits_0^z \dfrac{dz}{c(z)}} \right), \tag{1.44}$$

$$\sigma = T_0/(H_k - H_0), \qquad z_k = (H_k - H_0)/(H_f - H_0).$$

При $\varepsilon_k \to 0$ зависимость от температуры в (1. 44) становится все более резкой, так что все изменение скорости реакции сосредоточивается вблизи той температуры, при которой $\widetilde{W}_k \to 0$, т. е. достигается практически полное выгорание реагирующего вещества. Вне этой области скорость реакции быстро падает как $\exp(-T_k/\varepsilon_k T)$, поэтому при $\varepsilon_k \to 0$ в уравнениях (1. 10), (1. 11) можно пренебречь членами, описывающими химическую реакцию, т. е. рассматривать уравнения диффузии и теплопроводности без источников (стоков). Учитывая, что величина $z-p \sim dH/dx$ не может по своему физическому смыслу обращаться в нуль во всей области интегрирования уравнений, получим вне зон химических реакций

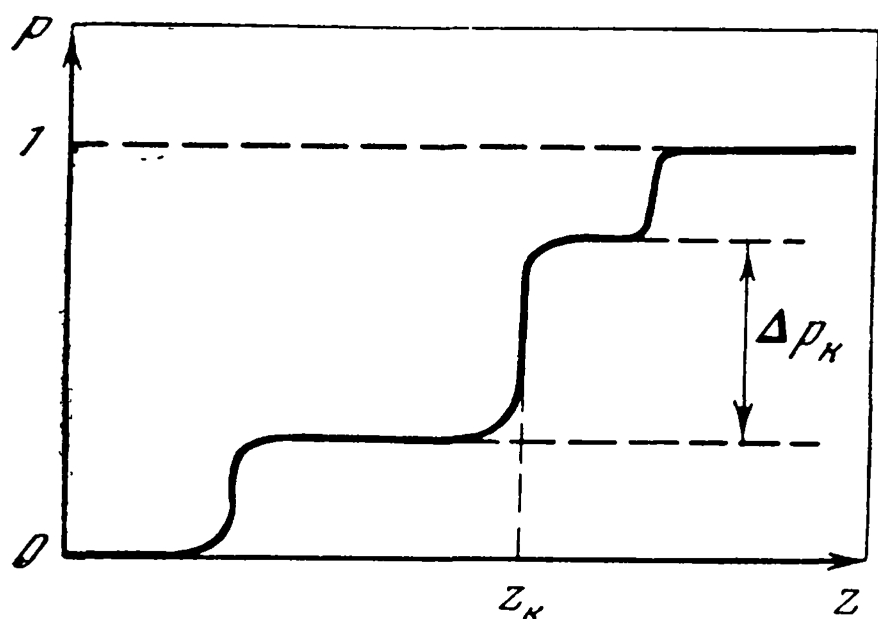


Рис. 5.2

Решение p (z) в случае нескольких зон химического превращения

$$\frac{dp}{dz}=0, \qquad \frac{d}{dz}\left[a_i - \right.$$

$$\left. -\mathrm{Le}_i(z)(z-p)\frac{da_i}{dz}\right]=0. \quad (1.45)$$

Решения этих уравнений имеют вид

$$p=C_1, \qquad a_i=C_{i1}+$$

$$+C_{i2}\exp\int\frac{dz}{(z-C_1)\,\mathrm{Le}_i(z)}, \quad (1.46)$$

где C_1, C_{i1}, C_{i2} — константы интегрирования, определяемые из граничных условий или условий сращивания с «внутренними» решениями.

Здесь предполагается, что коэффициенты диффузии, теплопроводности, а также теплоемкость являются функциями только температуры, но не зависят от концентрации (зависимость этих величин от температуры имеет обычно степенной характер $\sim T^{1\div 2}$, а зависимость от состава при не слишком отличающихся друг от друга по физическим свойствам компонентов смеси существенно слабее).

Для простой реакции с одной зоной химической реакции, расположенной вблизи температуры горения, внешнее решение для полного теплового потока на плоскости (z, p) имеет вид (см. рис. 4.8)

$$p=0, \qquad 0 \leqslant z < 1. \quad (1.47)$$

Это решение не удовлетворяет правому граничному условию $p=1$ при $z=1$. Чтобы ему удовлетворить, необходимо построить погранслойное (внутреннее) решение, которое определяется структурой зоны химической реакции вблизи точки $z=1$ в области шириной $\sim 1/\varepsilon$ (пунктир на рис. 4.8).

В случае, когда имеется несколько зон химических реакций, внешнее решение имеет форму нескольких ступенек (см. рис. 5.2), и погранслойных решений требуется строить несколько — при каждом переходе от одной ступеньки к соседней. Высота каждой ступеньки Δp_k, отвечающей z_k, равна скачку кондуктивного потока тепла на зоне реакции и определяется количеством тепла, которое выделяется (или поглощается) в химической реакции, протекающей при данном z_k (данной температуре). Если скорости химической реакции представить в виде δ-функций температуры: $W_k=A_k\delta(T-T_k)$, то нормировочные множители A_k будут выражаться через Δp_k (если при данной

температуре, отвечающей z_k, протекает только одна k-я реакция, то $A_k = \Delta p_k$).

Переходя в (1. 46) от переменной z к пространственной координате x по формуле (см. (1. 8) и (1. 9)) $(z-p)\,mc/\lambda = dz/dx$, найдем пространственные распределения температуры и концентрации реагирующих веществ, отвечающие «внешним» решениям:

$$x + C_2 = \frac{1}{m}\int \frac{\lambda}{c}\frac{dz}{(z - C_1)}, \qquad a_i = C_{i1} + C_{i2}\exp m\int\frac{dx}{\rho D_i}. \tag{1.48}$$

В случае постоянных, не зависящих от температуры теплофизических параметров, отсюда получаются распределения вида

$$T - T_0 = (T_f - T_0)\left(C_1 + \exp m\,\frac{c}{\lambda}(x + C_2)\right), \quad a_i = C_{i1} + C_{i2}\exp\frac{mx}{\rho D_i}. \tag{1.49}$$

Если k-я и $(k+1)$-я стадии химического превращения пространственно разделены и характеризуются величинами $T = T_k$, $a_i = a_{i,\,k}$ при $x = x_k$ и $T = T_{k+1}$, $a_i = a_{i,\,k+1}$ при $x = x_{k+1}$, то распределения (1. 48) принимают вид

$$\frac{T - T_k}{T_{k+1} - T_k} = \frac{e^{\frac{mc}{\lambda}x} - e^{\frac{mc}{\lambda}x_k}}{e^{\frac{mc}{\lambda}x_{k+1}} - e^{\frac{mc}{\lambda}x_k}}, \qquad \frac{a_i - a_{i,\,k}}{a_{i,\,k+1} - a_{i,\,k}} = \frac{e^{\frac{m}{\rho D_i}x} - e^{\frac{m}{\rho D_i}x_k}}{e^{\frac{m}{\rho D_i}x_{k+1}} - e^{\frac{m}{\rho D_i}x_k}}. \tag{1.50}$$

При одностадийной реакции ($x_k \to -\infty$, $x_{k+1} \to 0$, $T_k \to T_0$, $a_{i,\,k} \to a_0$, $a_{i,\,k+1} \to 0$, $T_{k+1} \to T_f$) отсюда получаются обычные михельсоновские распределения (1. 29).

Рассмотрим теперь саму зону реакции — перейдем к «внутренней» переменной

$$z_{*k} = (z_k - z)/\varepsilon_k \tag{1.51}$$

в уравнениях (1. 10), (1. 11) и (1. 44):

$$m^2\frac{c\,(z_k - \varepsilon_k z_{*k})}{\lambda\,(z_k - \varepsilon_k z_{*k})}(z_k - \varepsilon_k z_{*k} - p)\left(-\frac{1}{\varepsilon_k}\right)\frac{dp}{dz_{*k}} = \sum_{k=1}^{l}\frac{Q_k}{H_f - H_0}W_k(a_i,\ z_{*k}), \tag{1.52}$$

$$m^2\,\frac{c\,(z_k - \varepsilon_k z_{*k})}{\lambda\,(z_k - \varepsilon_k z_{*k})}(z_k - \varepsilon_k z_{*k} - p)\left(-\frac{1}{\varepsilon_k}\right)\frac{d}{dz_{*k}}\Big\{a_i - [\mathrm{Le}_i\,(z_k - \varepsilon_k z_{*k})]\times$$
$$\times(z_k - \varepsilon_k z_{*k} - p)\left(-\frac{1}{\varepsilon_k}\right)\frac{da_i}{dz_{*k}}\Big\} = \sum_{k=1}^{l}\nu_{(ki)}W_k(a_i,\ z_{*k}), \tag{1.53}$$

$$W_k(a_i,\ z_{*k}) = \widetilde{W}_k(a_i)\exp\left(-\frac{1}{\varepsilon_k}\right)\exp\left(-\frac{1}{\varepsilon_k}\,\frac{\int\limits_{z_k-\varepsilon_k z_{*k}}^{z_k} dz/c\,(z)}{\frac{H_k - H_0}{H_f - H_0}\sigma + \int\limits_0^{z_k-\varepsilon_k z_{*k}}\frac{dz}{c\,(z)}}\right). \tag{1.54}$$

Введение внутренней переменной привело к тому, что различные члены левой части системы уравнений оказались разного порядка, малый параметр ε_k стоит при них в разных степенях. Существенным обстоятельством является то, что члены, описывающие конвективное движение газа, оказались более высокого порядка малости, чем диффузионные члены — в фигурной скобке левой части (1. 53) второе слагаемое, описывающее диффузию,

имеет множителем $1/\varepsilon_k$, в то время как первое, соответствующее конвективному переносу, такого множителя не имеет. Поэтому в первом приближении по ε_k этим слагаемым можно пренебрегать.

Пренебрегать конвективной составляющей можно и в потоке тепла — это показывает переход к внутренней переменной в определении p (формула (1. 9)).

Отметим, что зоны, в которых идут химические реакции, по своему значению можно охарактеризовать как зоны, определяющие скорость распространения волны горения или ведущие, и зоны, не влияющие на скорость распространения, типа зоны реакции в индукционном режиме горения. Внешнее решение, которое описывает индукционный разогрев перед зоной реакции второго типа, дает малую величину градиента температуры (перепад температур равен предвзрывному разогреву) при относительно высокой начальной температуре.

Возможность пренебрежения в зоне реакции конвективными составляющими переноса тепла и вещества, которая использовалась в теории теплового распространения пламени с одной простой реакцией, в случае пламени с многостадийным химическим превращением, заключенным в одной химической зоне, приводит к обобщенному закону подобия в зоне химической реакции, справедливому при любых числах Льюиса и любом механизме реакции в пламени (в первом асимптотическом приближении). Действительно, поскольку в этом приближении в уравнениях системы (1. 52), (1. 53) отсутствуют конвективные члены, можно, сложив их так, чтобы в силу стехиометрических соотношений сумма всех скоростей реакций обратилась в нуль, получить (суммирование по химическим компонентам)

$$\sum_i \nu_i \, \mathrm{Le}_i \frac{da_i}{dH} = \mathrm{const} \qquad (1.55)$$

(ν_i — стехиометрические коэффициенты).

В случае, когда $\mathrm{Le}_i = \mathrm{const}$, это соотношение может быть проинтегрировано до конца, и мы получим линейную (но не стехиометрическую!) связь между температурой и концентрациями реагирующих веществ — обобщенное соотношение подобия. По сравнению с тепловой теорией распространения пламени с простой реакцией обобщение заключается в том, что соотношение (1. 55) распространяется на любые числа Льюиса (ранее для получения закона подобия требовалось $\mathrm{Le}=1$) и на любой сколько угодно сложный механизм химического превращения. Нельзя только упускать из виду, что оно верно лишь внутри зоны реакции, и все элементарные стадии химического процесса должны протекать в одной зоне (режим «слияния»). Использование соотношения (1. 55) в теории пламени с простой реакцией приводит, как мы видели (см. формулу (3. 30) главы 4), к появлению в формуле для скорости пламени числа Льюиса.

При построении решений методом сращиваемых асимптотических разложений искомые функции отыскиваются в виде асимптотических рядов по ε_k. Во внешней области

$$\begin{aligned} p &= F_p^{(0)}(z)\, G_p^{(0)}(\varepsilon_k) + F_p^{(1)}(z)\, G_p^{(1)}(\varepsilon_k) + \ldots, \\ a_i &= F_i^{(0)}(z)\, G_i^{(0)}(\varepsilon_k) + F_i^{(1)}(z)\, G_i^{(1)}(\varepsilon_k) + \ldots, \end{aligned} \qquad (1.56)$$

во внутренней области

$$\begin{aligned} p &= f_p^{(0)}(z_{*k})\, g_p^{(0)}(\varepsilon_k) + f_p^{(1)}(z_{*k})\, g_p^{(1)}(\varepsilon_k) + \ldots; \\ a_i &= f_i^{(0)}(z_{*k})\, g_i^{(0)}(\varepsilon_k) + f_i^{(1)}(z_{*k})\, g_i^{(1)}(\varepsilon_k) + \ldots \end{aligned} \qquad (1.57)$$

Здесь использованы обозначения, которые будут употребляться и далее: функции от ε_k во внешнем и внутреннем разложениях обозначаются $G(\varepsilon_k)$ и $g(\varepsilon_k)$, функции пространственной переменной — $F(z)$ и $f(z_{*k})$ соответственно; верхний индекс указывает на номер члена в асимптотическом ряду, нижний индекс — величину, асимптотическое представление которой содержит данную функцию.

Массовая скорость горения — собственное число задачи — ищется в виде ряда, одинакового для всех внешних и внутренних областей

$$m = \alpha^{(0)} G_m^{(0)}(\varepsilon_k) + \alpha^{(1)} G_m^{(1)}(\varepsilon_k) + \ldots, \tag{1.58}$$

так как эта величина не зависит от z.

Помимо скорости горения, в ходе решения задачи должны быть определены также конечные концентрации промежуточных веществ, в частности активных центров; их также нужно искать в виде рядов с постоянными коэффициентами.

Общими требованиями к асимптотическим рядам являются соотношения

$$\frac{G_p^{(j+1)}}{G_p^{(j)}} \to 0, \quad \frac{G_i^{(j+1)}}{G_i^{(j)}} \to 0, \quad \frac{g_p^{(j+1)}}{g_p^{(j)}} \to 0, \quad \frac{g_i^{(j+1)}}{g_i^{(j)}} \to 0,$$

$$\frac{G_m^{(j+1)}}{G_m^{(j)}} \to 0 \quad \text{при } \varepsilon_k \to 0 \qquad (j = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots). \tag{1.59}$$

В приведенных разложениях (1. 56)—(1. 58) не уточнен вид рядов; они могут быть как степенными (с целыми или дробными степенями), так и включать другие, нестепенные члены (логарифмы, экспоненты и т. п.). Конкретный вид рядов выявляется в процессе решения — они должны быть такими, чтобы осуществлялось сращивание внешних и внутренних разложений в соответствии с принципом предельного сращивания, а именно: внутренний предел внешнего решения должен быть равен внешнему пределу внутреннего решения [37]. (Внешний (внутренний) предел означает предел при $\varepsilon_k \to 0$ при фиксированных значениях внешней (внутренней) переменной.)

Следует предостеречь читателя: приведенные представления искомых функций в виде асимптотических рядов (1. 56)—(1. 58) не сводят решение рассматриваемой нелинейной задачи к стандартизованной и имеющей строгое обоснование процедуре вычислений для расчета входящих в ряды переменных коэффициентов. Фактически многое определяется верным подбором нулевого приближения — в этом и в определении асимптотического характера решения заключено искусство применения метода сращиваемых асимптотических разложений. Чтобы запустить в ход технику последовательных операций, нужно уметь правильно угадать основное в решении. Теория метода сращиваемых асимптотических решений не дает ответа на вопрос, единственным ли образом можно выделять функции в асимптотических разложениях или построения могут быть неоднозначными; открытым является и вопрос о характере приближения к точному решению при учете новых членов. Практически часто расчеты ограничиваются лишь двумя первыми членами в приведенных асимптотических разложениях; нередко бывает так, что следующее, второе приближение «портит» первое. Все это еще раз иллюстрирует известный принцип: надо заранее знать тип решения, чтобы найти его асимптотическим методом. Процедура, развитая в предыдущем разделе, имеет своей целью прежде всего выработку подобной интуиции.

Обычно построение решения проводится по следующей стандартной схеме. Сначала ряды (1. 56), (1. 57) подставляются в граничные условия на

20 Заказ № 1456

холодной и горячей границах соответственно. Это позволяет установить граничные условия для функций от z и z_{*k} — коэффициентов асимптотических рядов и в ряде случаев, если, например, значение функции на границе равно заданной константе, определить функции нулевого порядка от ε_k в асимптотической последовательности.

Здесь следует отметить, что методу сращиваемых асимптотических разложений свойственна потеря граничных условий: внешнее решение удовлетворяет внешним граничным условиям, но, как правило, не удовлетворяет внутренним и, наоборот, внутреннее решение удовлетворяет лишь условиям в зоне реакции.

Далее, поскольку в систему уравнений для внешней области не входят скорости химических реакций и она легко разрешается, целесообразно перейти к отысканию внешних решений, которые имеют вид (1. 46). В первом внешнем решении, примыкающем к холодной границе, константа C_1 и одна из констант в выражении для a_i находятся из внешних граничных условий. Подстановка рядов (1. 56) в (1. 46) позволяет определить их коэффициенты, т. е. функции $F_p^{(j)}(z)$ и $F_i^{(j)}(z)$ для величины p и концентраций, не обращающихся в нуль на холодной границе, и сами члены асимптотических последовательностей — функции ε_k.

Переходя в полученных внешних решениях к внутренней переменной z_{*k} и используя условия сращивания, можно найти вид членов асимптотических последовательностей $g_p^{(j)}(\varepsilon_k)$ и $g_i^{(j)}(\varepsilon_k)$ во внутренних разложениях.

При решении системы уравнений во внутренних областях полезно использовать интегралы общей системы уравнений (1. 10), (1. 11), т. е. связи полного теплового потока p с концентрациями ряда веществ и их производными по z, пригодные во всех областях интегрирования задачи. Записывая их во внутренней переменной, можно установить асимптотическую последовательность для одной из искомых функций, если она известна для другой. Дополнительные сведения о коэффициентах асимптотических рядов для концентраций следуют также из условий сращивания потоков тепла и химических компонентов.

После подстановки имеющихся внутренних решений в систему уравнений (1. 52), (1. 53) из условия компенсации в этой системе уравнений членов, зависящих от ε_k, определяются оставшиеся неизвестными члены асимптотических последовательностей. Из получившейся системы уравнений с учетом внутренних граничных условий можно найти коэффициенты рядов в (1. 57). После этого остается произвести сращивание внешних и внутренних решений и определить недостающие константы и собственные числа задачи — концентрации промежуточных продуктов на горячей границе и массовую скорость горения. Затем можно перейти к определению членов более высокого порядка малости в асимптотических рядах (1. 56)—(1. 58), если, конечно, в этом есть необходимость.

Метод сращиваемых асимптотических разложений в своем стандартном виде требует сравнительно более сложных выкладок и поэтому менее обозрим, чем изложенный в предыдущем разделе подход, основанный на прямых физических представлениях. В дальнейшем в этой главе исследование пламен с различными механизмами химического превращения проводится с использованием обоих методов.

Что касается применения асимптотического метода сращиваемых разложений к простейшей схеме (1. 14), (1. 15) неразветвленной цепной реакции с одним исходным горючим компонентом, то он с высокой точностью дает

такие же распределения температуры, концентраций горючего компонента и активных центров в зоне подогрева и диффузии и такую же связь между температурой и концентрацией горючего компонента, как и прямой подход, развитый в предыдущем разделе. Некоторое отличие заключается в распределении температуры внутри зоны реакции: при использовании прямого подхода было взято распределение температуры с изломом (что, как указано выше, совершенно не обязательно), тогда как стандартная процедура асимптотического метода дает сразу же гладкое распределение. Иное распределение температуры приводит к появлению дополнительных множителей, зависящих от отношения энергий активации E_1/E_2, в выражениях для концентрации активных центров и для массовой скорости горения. Эти множители дают несущественное отличие в результатах. Расчеты показывают, что при $E_1=E_2$, $E_1=2E_2$, $E_1=3E_2$ возникающие отклонения не превышают 30, 10 и 6% соответственно, убывая с ростом E_1/E_2 (обычно энергия активации реакции зарождения активных центров E_1 существенно превышает энергию активации продолжения цепи E_2).

Отметим, что те же самые результаты, которые дает асимптотический метод, можно получить из интегральных соотношений сохранения тепла и вещества, которые использовались в прямом подходе, если только при вычислении интегралов по зоне реакции использовать уточненное распределение температуры [42, 43]. Чтобы найти это распределение, следует рассмотреть укороченное уравнение теплопроводности в пренебрежении конвективной составляющей теплового потока (справедливость этой асимптотической операции доказана в этом разделе в общем случае):

$$\frac{d}{dx}\lambda\frac{dT}{dx}+QW(T,\ b_r)=0. \tag{1.60}$$

Здесь в функции скорости химической реакции концентрация активных центров в зоне реакции принята постоянной, а концентрация горючего компонента выражена через температуру благодаря температурно-диффузионному подобию внутри зоны реакции (см. асимптотическую формулу (1. 55)). Уравнение (1. 60) можно проинтегрировать

$$\lambda\frac{dT}{dx}=\sqrt{2Q\int\limits_{T}^{T_f}\lambda W(T,\ b_r)\,dT} \tag{1.61}$$

(использовано условие $\lambda\, dT/dx=0$ при $T=T_f$).

Теперь в интегральных соотношениях от интегрирования по пространственной координате x можно перейти к интегрированию по T; например

$$\rho u a_0=\int W_a(T,\ a)\,dx=\int\frac{W_a(T,a)}{dT/dx}\,dT=\int\frac{\lambda W_a(T,\ b_r)\,dT}{\left(2Q\int\limits_{T}^{T_f}\lambda W(T,\ b_r)\,dT\right)^{1/2}}. \tag{1.62}$$

Если функции W_a и W совпадают (как в случае простой схемы неразветвленной цепной реакции при написании соотношения баланса для вещества А), то интеграл в (1. 62) берется в явном виде

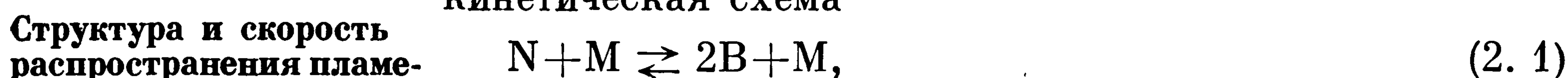
$$\rho u a_0=\frac{1}{Q}\sqrt{2Q\int\limits_{T_0}^{T_f}\lambda W(T,\ b_r)\,dT}. \tag{1.63}$$

В теории теплового распространения пламени с одностадийной реакцией из (1. 63) следует выражение для нормальной скорости распространения пламени, и в этом случае метод, предложенный в [42, 43], — метод баланса, как его называют в литературе [44], не дает ничего нового. Новое возникает, когда соотношение баланса пишется для активных центров — в конечном итоге оно реализуется в виде формул для скорости распространения и концентрации активных центров в зоне реакции, которые совпадают с формулами, полученными с помощью метода сращиваемых асимптотических разложений.

§ 2. Пламена с неразветвленными цепными реакциями

Структура и скорость распространения пламени при неразветвленной цепной реакции соединения двух веществ

В этом параграфе будет рассмотрена более сложная, чем (1. 14), (1. 15), кинетическая схема



$$N+M \rightleftarrows 2B+M, \quad (2.\ 1)$$



$$A_2+B \rightarrow AB+B, \quad (2.\ 2)$$

в которой вещество N может совпадать с исходным веществом A_2 (и тогда весь анализ сводится к простейшей схеме (1. 14), (1. 15)) или не совпадать с A_2. Эта кинетическая схема пригодна, например, для описания химического превращения в пламени хлоро-водородной смеси, которое проходит через неразветвленную цепную реакцию



$$Cl_2+M \rightleftarrows 2Cl+M, \quad (2.\ 3)$$



$$H_2+Cl=HCl+H, \quad (2.\ 4)$$



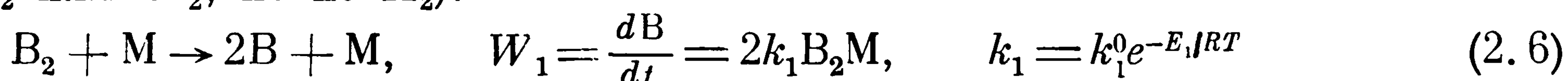
$$H+Cl_2=HCl+Cl. \quad (2.\ 5)$$

При избытке водорода в исходной смеси позади фронта пламени не остается молекулярного хлора, рождение цепей заканчивается в пламени, а кинетическая схема (2. 3)—(2. 5) эквивалентна схеме (1. 14), (1. 15).

При избытке хлора позади фронта пламени водорода нет, реакция зарождения цепей продолжается, важную роль начинает играть обратная реакция (2. 3) — тримолекулярная рекомбинация активных центров. В этом случае равновесная концентрация активных центров может достигаться лишь очень далеко за фронтом пламени, что и имеет место в хлоро-водородных пламенах; по этой причине нельзя считать, что концентрация активных центров в зоне реакции пламени равна равновесной, конечной концентрации. Интересно, что в этой ситуации даже при отсутствии каких-либо внешних теплопотерь температура может иметь максимум в тот момент, когда уже дошла до конца основная экзотермическая реакция ($H_2+Cl_2=2HCl$), но еще не закончилась эндотермическая реакция диссоциации (в данном примере $Cl_2 \rightarrow 2Cl$), поставляющая активные центры. Это обстоятельство отмечалось также для детонационной волны [45].

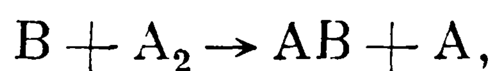
Итак, рассмотрим теперь неразветвленную цепную реакцию соединения двух веществ, имея в виду реакции типа $H_2+Cl_2=2HCl$ или $H_2+Br_2=2HBr$.

Пусть исходные горючие компоненты A_2 и B_2 претерпевают химическое превращение, механизм которого содержит следующие элементарные акты — реакцию зарождения цепи из-за диссоциации менее прочной молекулы B_2 (Cl_2 или Br_2, но не H_2):



$$B_2+M \rightarrow 2B+M, \qquad W_1=\frac{dB}{dt}=2k_1B_2M, \qquad k_1=k_1^0e^{-E_1/RT} \quad (2.6)$$

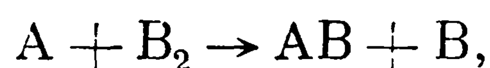
и две последовательные реакции, осуществляющие цепную реакцию:



$$B + A_2 \to AB + A,$$

$$W_2 = -\frac{dA_2}{dt} = k_2 BA_2, \qquad (2.7)$$

$$k_2 = k_2^0 e^{-E_2/RT},$$



$$A + B_2 \to AB + B,$$

$$W_3 = -\frac{dB_2}{dt} = k_3 AB_2, \qquad (2.8)$$

$$k_3 = k_3^0 e^{-E_3/RT}.$$

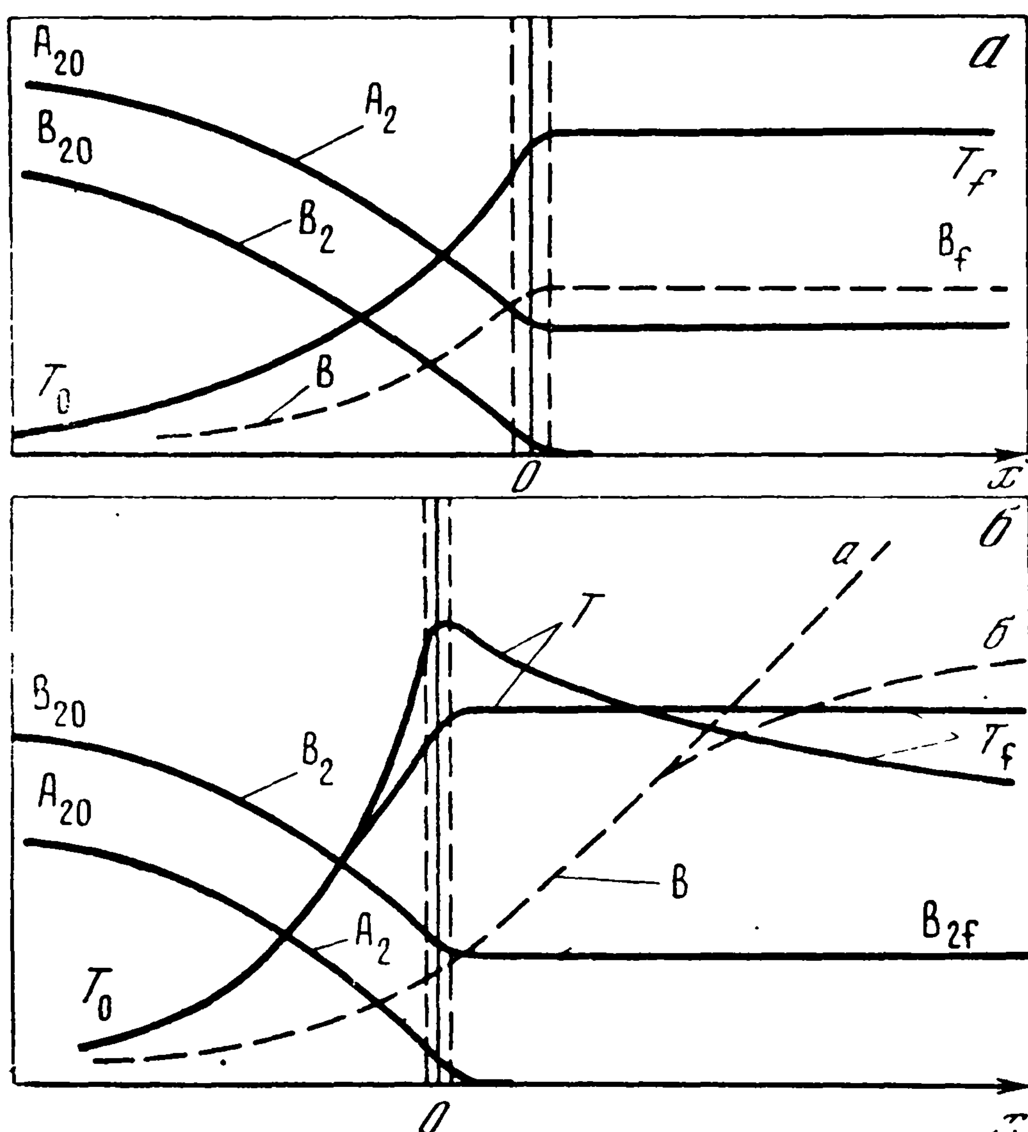


Рис. 5.3

Структура пламени при неразветвленной цепной реакции соединения двух веществ A_2 и B_2

а — при недостатке вещества B_2 в исходной смеси, *б* — при избытке B_2

Здесь, как и ранее, заглавными буквами обозначены и химические символы, и абсолютные молярные концентрации. Складывая (2. 7) и (2. 8), получим $B+A+A_2+B_2=$ $=B+A+2AB$. Химическая энергия превращения A_2+B_2 в $2AB$ идет на нагревание смеси и не используется для диссоциации A_2 или B_2.

Предположим, что во всей области температур радикал A намного активнее радикала B, что выражается неравенством

$$k_3^0 \exp(-E_3/RT) \gg k_2^0 \exp(-E_2/RT). \qquad (2.9)$$

Тогда концентрацию вещества A можно определить из условия квазистационарности

$$\frac{dA}{dt} = 0 = W_1 - W_3. \qquad (2.10)$$

Никаких других реакций образования (например, диссоциация A_2 или AB) и гибели активных центров не рассматривается. Также не учитываем пока рекомбинацию активных центров — реакцию, обратную (2. 6). На рис. 5.3 представлены распределения температуры, концентрации исходного горючего вещества B_2, вещества A_2 и распределение активных центров при недостатке вещества B_2 в исходной смеси (*а*) и при его избытке (*б*). Структура пламени сильно зависит от относительного содержания горючих компонент в исходной смеси.

Продемонстрируем применение метода сращиваемых асимптотических разложений, решая задачу при недостатке B_2. При недостатке B_2 (или избытке A_2) горячие продукты реакции за фронтом пламени состоят из веществ AB и A_2, рождение активных центров сосредоточено в узком слое около начала координат, слева от него реакция зарождения не идет из-за низкой температуры, справа — из-за отсутствия менее прочного компонента B_2. Качественно структура фронта пламени в этом случае несущественно отличается от рассмотренной в предыдущем параграфе (ср. рис. 5.1 и рис. 5.3, *а*).

Учитывая условие квазистационарности (2. 10) по активному центру А, конкретизируем общую систему уравнений теплопроводности и диффузии (1. 10), (1. 11) с граничными условиями (1. 12), (1. 13) для случая кинетического механизма (2. 6)—(2. 8) следующим образом:

$$m^2 \frac{c}{\lambda}(z-p)\frac{dp}{dz}=\frac{\mu_{b_2}\rho^2}{\mu_b\mu_{a_2}b_{20}}k_2ba_2, \qquad (2.11)$$

$$m^2 \frac{c}{\lambda}(z-p)\left[\frac{da_2}{dz}-\frac{d}{dz}\mathrm{Le}_{a_2}(z-p)\frac{da_2}{dz}\right]=-\frac{\rho^2}{\mu_b}k_2ba_2, \qquad (2.12)$$

$$m^2 \frac{c}{\lambda}(z-p)\left[\frac{db}{dz}-\frac{d}{dz}(z-p)\mathrm{Le}_b\frac{db}{dz}\right]=\frac{2\mu_b\rho^2}{\mu_{b_2}\bar{\mu}}k_1b_2, \qquad (2.13)$$

$$m^2 \frac{c}{\lambda}(z-p)\left[\frac{db_2}{dz}-\frac{d}{dz}(z-p)\mathrm{Le}_{b_2}\frac{db_2}{dz}\right]=-\frac{\mu_{b_2}\rho^2}{\mu_b\mu_{a_2}}k_2ba_2, \qquad (2.14)$$

$$z=0, \quad p=0, \quad a_2=a_{20}, \quad b_2=b_{20}, \quad b=0, \qquad (2.15)$$

$$z=1, \quad p=1, \quad a_2=a_{20}-\frac{\mu_{a_2}}{\mu_{b_2}}b_{20}, \quad b_2=0, \quad b=b_f. \qquad (2.16)$$

Здесь относительные концентрации веществ обозначены соответствующими строчными буквами, a_{20} и b_{20} — начальные концентрации веществ A_2 и B_2. Вид правой части уравнений (2. 11) обусловлен тем, что полный тепловой поток отнесен к величине $m\,(H_f-H_0)=m\,(Q_2+Q_3)\,b_{20}$, Q_2 и Q_3 — тепловые эффекты реакции (2. 7) и (2. 8), отнесенные к единице массы веществ A_2 и B_2 соответственно.

Концентрация активных центров в продуктах сгорания b_f заранее неизвестна и должна так же, как и скорость горения m, определяться из решения задачи.

Выделим в задаче малый параметр

$$\varepsilon=RT_f/(E_1+E_2) \qquad (2.17)$$

и запишем константы реакций (2. 6), (2. 7) в виде (1. 44), т. е.

$$k_k=k_k^0e^{-E_k/RT}=k_k^0e^{-\delta_k/\varepsilon}\exp\left(-\frac{\delta_k}{\varepsilon}\frac{\int_z^1 dz/c(z)}{\sigma+\int_0^z dz/c(z)}\right), \qquad (2.18)$$

где

$$\delta_k=E_k/(E_1+E_2), \quad \sigma=T_0/(H_f-H_0), \quad k=1,\ 2. \qquad (2.19)$$

При малых ε, если z изменяется в интервале от нуля (холодный газ) до величины, не слишком близкой к единице (продукты горения), константы скоростей реакции малы ($\sim k_k^0\exp(-\varepsilon^{-1}\delta_kT_f/T_0)$), так что скоростями реакций в этом интервале изменения z можно пренебрегать. Соответственно можно выделить внешнюю область задачи, примыкающую к точке $z=0$ и составляющую большую часть интервала, в которой можно рассматривать уравнения без источников тепла и стока горючего вещества. Непосредственно вблизи точки $z=1$ большая величина $1/\varepsilon$ в показателе экспоненты в (2. 18) компенсируется малой величиной $\int_z^1 dz/c(z)$, так что скорость реакции имеет конеч-

ное значение. Поэтому вблизи $z=1$ следует выделить «пограничный слой», в котором необходимо найти решение с учетом скорости химического превращения. Этот пограничный слой узок, что позволяет при решении задачи (2. 11)—(2. 16) ввести в пограничной, внутренней области новую переменную

$$z_*=(1-z)/\varepsilon, \tag{2. 20}$$

упростить уравнения и применить метод сращивания асимптотических разложений.

Будем искать решения во внешней и внутренней областях в виде асимптотических разложений (см. (1. 56), (1. 57)) по малому параметру: во внешней области —

$$\begin{aligned} p&=F_p^{(0)}(z)\,G_p^{(0)}(\varepsilon)+F_p^{(1)}(z)\,G_p^{(1)}(\varepsilon)+\ldots,\\ a_2&=F_{a_2}^{(0)}(z)\,G_{a_2}^{(0)}(\varepsilon)+F_{a_2}^{(1)}(z)\,G_{a_2}^{(1)}(\varepsilon)+\ldots,\\ b_2&=F_{b_2}^{(0)}(z)\,G_{b_2}^{(0)}(\varepsilon)+F_{b_2}^{(1)}(z)\,G_{b_2}^{(1)}(\varepsilon)+\ldots,\\ b&=F_b^{(0)}(z)\,G_b^{(0)}(\varepsilon)+F_b^{(1)}(z)\,G_b^{(1)}(\varepsilon)+\ldots, \end{aligned} \tag{2. 21}$$

во внутренней области —

$$\begin{aligned} p&=f_p^{0}(z_*)\,g_p^{(0)}(\varepsilon)+f_p^{(1)}(z_*)\,g_p^{(1)}(\varepsilon)+\ldots,\\ a_2&=f_{a_2}^{(0)}(z_*)\,g_{a_2}^{(0)}(\varepsilon)+f_{a_2}^{(1)}(z_*)\,g_{a_2}^{(1)}(\varepsilon)+\ldots,\\ b_2&=f_{b_2}^{(0)}(z_*)\,g_{b_2}^{(0)}(\varepsilon)+f_{b_2}^{(1)}(z_*)\,g_{b_2}^{(1)}(\varepsilon)+\ldots,\\ b&=f_b^{(0)}(z_*)\,g_b^{(0)}(\varepsilon)+f_b^{(1)}(z_*)\,g_b^{(1)}\varepsilon)+\ldots \end{aligned} \tag{2. 22}$$

Разложения для скорости горения и величины b_f будем искать также в виде рядов

$$m^2=\alpha^{(0)}G_m^{(0)}(\varepsilon)+\alpha^{(1)}G_m^{(1)}(\varepsilon)+\ldots, \tag{2. 23}$$

$$b_f=\beta^{(0)}G_f^{(0)}(\varepsilon)+\beta^{(1)}G_f^{(1)}(\varepsilon)+\ldots, \tag{2. 24}$$

одинаковых во всей области интегрирования, так как эти величины не зависят от переменных z и z_*.

Члены асимптотических последовательностей (2. 21)—(2. 24) удовлетворяют общим условиям (1. 59).

Решения во внешней области удовлетворяют условиям (2. 15), т. е. должны выполняться соотношения

$$\begin{aligned} &F_p^{(j)}(0)=0, \qquad G_{a_2}^{(0)}(\varepsilon)=1, \qquad F_{a_2}^{(0)}(0)=a_{20}, \qquad G_{b_2}^{(0)}(\varepsilon)=1,\\ &F_{b_2}^{(0)}(0)=b_{20}, \qquad F_b^{(j)}(0)=0 \qquad (j=0,\ 1,\ 2\ \ldots). \end{aligned} \tag{2. 25}$$

Эти соотношения следуют из того, что граничные условия на холодной границе не зависят от ε. Поэтому в разложениях (2. 21) для величин p и b, обращающихся на «холодной» границе в нуль, все множители в асимптотических рядах — функции z — должны обращаться в нуль при $z \to 0$. Первые члены рядов в разложениях для a_2 и b_2 должны не зависеть от ε и быть только функциями z, причем при $z \to 0$ стремиться к константам, которые можно произвольным образом распределить между функциями $F_{a_2}^{(0)}$ и $G_{a_2}^{(0)}$ и между $F_{b_2}^{(0)}$ и $G_{b_2}^{(0)}$. В частности, не ограничивая общности, можно положить $F_{a_2}^{(0)}=a_{20}$, $G_{a_2}^{(0)}=1$ и $F_{b_2}^{(0)}=b_{20}$, $G_{b_2}^{(0)}=1$. Последующие множители во внешних разложениях величин a_2 и b_2 должны обращаться в нуль на «холодной» границе.

Внутренние решения удовлетворяют граничным условиям (2.16) при $z_*=0$; аналогично предыдущему получаем

$$g_p^{(0)}(\varepsilon)=1, \quad f_p^{(0)}(0)=1, \quad g_{a_2}^{(0)}(\varepsilon)=1, \quad f_{a_2}^{(0)}=a_{20}-(\mu_{a_2}/\mu_{b_2})b_{20},$$
$$f_{b_2}^{(j)}(0)=0, \quad g_b^{(j)}(\varepsilon)=G_f^{(j)}(\varepsilon), \quad f_b^{(j)}(0)=\beta^{(j)}. \tag{2.26}$$

Найдем сначала решение во внешней области, где можно пренебречь скоростями химических реакций, которые при $\varepsilon\to 0$ убывают экспоненциально — быстрее функций ε любого порядка, входящих во внешние разложения (в этом можно убедиться после решения задачи). Общий вид внешних решений получен в предыдущем параграфе — см. формулы (1.46). Для рассматриваемого случая с учетом граничных условий на холодной границе ($z=0$) имеем

$$p=0, \quad a_2=a_{20}+C_1e^{\varphi_{a_2}(z)}, \quad b_2=b_{20}+C_2e^{\varphi_{b_2}(z)}, \quad b=C_3e^{\varphi_b(z)} \tag{2.27}$$

(C_i — константы интегрирования), откуда следует

$$F_p^{(j)}(z)\equiv 0, \quad F_{a_2}^{(0)}=a_{20}+C_1e^{\varphi_{a_2}(z)},$$
$$F_{b_2}^{(0)}=b_{20}+C_2e^{\varphi_{b_2}(z)}, \quad F_b^{(0)}(z)=C_3e^{\varphi_b(z)}. \tag{2.28}$$

Представим теперь одночленные внешние разложения $a_2=F_{a_2}^{(0)}(z)+o(1)$, $b_2=F_{b_2}^{(0)}(z)+o(1)$ и $b=F_b^{(0)}(z)G_b^{(0)}(\varepsilon)+o(G_b^{(0)}(\varepsilon))$ при $z\to 1$ как функции внутренней переменной $z_*=(1-z)/\varepsilon$. С точностью до малых более высокого порядка —целых степеней ε — получим

$$F_{a_2}^{(0)}=a_{20}+C_1e^{\varphi_{a_2}(1)}\left(1-\frac{\varepsilon z_*}{\mathrm{Le}_{a_2}(1)}\right), \quad F_{b_2}^{(0)}=b_{20}+C_2e^{\varphi_{b_2}(1)}\left(1-\frac{\varepsilon z_*}{\mathrm{Le}_{b_2}(1)}\right),$$
$$F_b^{(0)}G_b^{(0)}(\varepsilon)=C_3e^{\varphi_b(1)}\left(1-\frac{\varepsilon z_*}{\mathrm{Le}_b(1)}\right)G_b^{(0)}(\varepsilon). \tag{2.29}$$

В силу принципа сращивания функции в (2.29) представляют собой предел внутреннего решения $a_2(z_*)$, $b_2(z_*)$, $b(z_*)$ при $z_*\to\infty$. Из (2.29) следует, что для того, чтобы возможно было сращивание, функции от ε, входящие во внутренние разложения концентраций, следует брать в виде

$$p=f_p^{(0)}(z_*)+o(1), \quad a_2=f_{a_2}^{(0)}+\varepsilon f_{a_2}^{(1)}(z_*)+o(\varepsilon),$$
$$b_2=f_{b_2}^{(0)}+\varepsilon f_{b_2}^{(1)}(z_*)+o(\varepsilon), \tag{2.30}$$
$$b=f_b^{(0)}G_f^{(0)}(\varepsilon)+f_b^{(1)}(z_*)\,\varepsilon G_f^{(0)}(\varepsilon)+o(\varepsilon G_f^{(0)}(\varepsilon)).$$

Кроме самих функций, должны переходить друг в друга и их производные — в задаче сохраняются диффузионные потоки вещества и кондуктивный поток тепла. Непрерывность производных концентраций по x означает непрерывность соответствующих производных по z, поскольку $d/dx=(dz/dx)\times\times d/dz$. Применяя принцип сращивания к производным функций a_2, b_2 и b по z, находим, что функции $f_{a_2}^{(0)}(z_*)$, $f_{b_2}^{(0)}(z_*)$ и $f_b^{(0)}(z_*)$, входящие во внутренние разложения, на самом деле являются константами. Действительно, дифференцируя внешние разложения по z и переходя к z_*, убеждаемся, что производные по z_* от $F_{a_2}^{(0)}$ и $F_{b_2}^{(0)}$ пропорциональны ε, а от $F_b^{(0)}G_b^{(0)}$ пропорциональна $\varepsilon G_b^{(0)}$. Для непрерывного перехода внутреннего решения во внешнее производные по z_* от a_2 и b_2 и во внутреннем разложении также должны иметь порядок ε, а производная по z_* от b — порядок $\varepsilon G_b^{(0)}(\varepsilon)$. Это возможно только, если функции $f_{a_2}^{(0)}(z_*)$, $f_{b_2}^{(0)}(z_*)$ и $f_b^{(0)}(z_*)$ являются константами.

Складывая уравнение (2. 11) с уравнением (2. 12) и с уравнением (2. 14) с коэффициентами, обеспечивающими сокращение членов, описывающих химическую реакцию, и интегрируя получившиеся соотношения с учетом граничных условий, получим

$$p+\frac{\mu_{b_2}}{\mu_{a_2}}\frac{a_2}{b_{20}}-\mathrm{Le}_{a_2}(z)(z-p)\frac{\mu_{b_2}}{\mu_{a_2}b_{20}}\frac{da_2}{dz}=\frac{\mu_{b_2}}{\mu_{a_2}}\frac{a_{20}}{b_{20}} \tag{2.31}$$

и

$$p+\frac{b_2}{b_{20}}-\mathrm{Le}_{b_2}(z)(z-p)\frac{1}{b_{20}}\frac{db_2}{dz}=1. \tag{2.32}$$

После подстановки (2. 30) в эти уравнения, находим

$$f_{a_2}^{(0)}(z_*)=a_{20}-\frac{\mu_{a_2}}{\mu_{b_2}}b_{20},\qquad f_{a_2}^{(1)}(z_*)=\frac{\mu_{a_2}b_{20}}{\mu_{b_2}\mathrm{Le}_{a_2}(1)}z_*, \tag{2.33}$$

$$f_{b_2}^{(0)}(z_*)=0,\qquad f_{b_2}^{(1)}=z_*b_{20}/\mathrm{Le}_{b_2}(1). \tag{2.34}$$

Из условий сращивания концентраций определяем константы C_1 и C_2:

$$C_1=-\frac{\mu_{a_2}}{\mu_{b_2}}b_{20}e^{-\varphi_{a_2}(1)},\qquad C_2=-b_{20}e^{-\varphi_{b_2}(1)}. \tag{2.35}$$

Переходя в уравнениях (2. 11) и (2. 13) к переменной z_* и подставляя в них разложения (2. 30) с учетом (2. 33) и (2. 34), получим систему уравнений, которая с точностью до малых более высокого порядка имеет вид

$$\begin{gathered}\hat{h}f_p^{(0)}=\frac{\mu_{b_2}\rho^2(1)}{\mu_b\mu_{a_2}b_{20}}\left(a_{20}-\frac{\mu_{a_2}}{\mu_{b_2}}b_{20}\right)k_2^0e^{-\delta_2/\varepsilon-\gamma_2z_*}\beta^{(0)}G_f^{(0)}\\ \left(\hat{h}=\frac{1}{\varepsilon}G_m^{(0)}\alpha^{(0)}\frac{c(1)}{\lambda(1)}(f_p^{(0)}-1)\frac{d}{dz_*}\right),\end{gathered} \tag{2.36}$$

$$\begin{gathered}\hat{h}\,\mathrm{Le}_b(1)(1-f_p^{(0)})\,\varepsilon G_f^{(0)}\frac{df_b^{(1)}}{dz_*}=\frac{2\mu_b\rho^2(1)\,b_{20}k_1^0}{\mu_{b_2}\bar{\mu}\mathrm{Le}_{b_2}(1)}\varepsilon z_*e^{-\delta_1/\varepsilon-\gamma_1z_*},\\ \gamma_k=\frac{\delta_k}{z_*\varepsilon}\frac{\int\limits_{1-\varepsilon z_*}^{1}dz/c(z)}{\sigma+\int\limits_0^{1-\varepsilon z_*}dz/c(z)}\approx\frac{\delta_k}{c(1)\left(\sigma+\int\limits_0^1dz/c(z)\right)}.\end{gathered} \tag{2.37}$$

Функции $G_m^{(0)}(\varepsilon)$ и $G_f^{(0)}(\varepsilon)$ должны быть выбраны так, чтобы в уравнениях (2. 36) и (2. 37) были скомпенсированы члены, зависящие от ε. Это можно сделать, если

$$G_m^{(0)}(\varepsilon)=\varepsilon^{3/2}e^{-1/2\varepsilon},\qquad G_f^{(0)}(\varepsilon)=\varepsilon^{1/2}e^{-(\delta_1-\delta_2)/2\varepsilon}. \tag{2.38}$$

Интегрируя уравнение (2. 36) с условием $f_p^{(0)}(0)=1$, получим

$$f_p^{(0)}=1-\left[2\frac{\lambda(1)}{c(1)}\frac{\rho^2(1)}{\mu_b}\left(\frac{\mu_{b_2}}{\mu_{a_2}}\frac{a_{20}}{b_{20}}-1\right)\frac{\beta^{(0)}}{\alpha^{(0)}}k_2^0\frac{1}{\gamma_2}(1-e^{-\gamma_2z})\right]^{1/2}. \tag{2.39}$$

Так как в соответствии с принципом сращивания $\lim f_p^{(0)}=0$ при $z_*\to\infty$, то предельный переход в (2. 39) дает

$$\alpha^{(0)}=2\frac{\lambda(1)}{c(1)}\frac{\rho^2(1)}{\mu_b}\left(\frac{\mu_{b_2}}{\mu_{a_2}}\frac{a_{20}}{b_{20}}-1\right)\frac{\beta^{(0)}}{\gamma_2}k_2^0. \tag{2.40}$$

Подставляя (2. 38) с учетом (2. 39) в уравнение (2. 37) и интегрируя его один раз, найдем

$$\frac{df_b^{(1)}}{dz_*} = -\frac{\mu_b^2}{\mu_{b_2}\bar{\mu}} \frac{k_1^0}{k_2^0} \frac{b_{20}}{\mathrm{Le}_b(1)\,\mathrm{Le}_{b_2}(1)} \left(\frac{\mu_{b_2}a_{20}}{\mu_{a_2}b_{20}} - 1\right)^{-1} h_1\left(\gamma_2 z_*, \frac{E_1}{E_2}\right)$$
$$\left(h_1\left(\gamma_2 z_*, \frac{E_1}{E_2}\right) = \int_0^{\gamma_2 z_*} \xi e^{-\frac{E_1}{E_2}\xi} (1 - e^{-\xi})^{-1/2} d\xi\right). \quad (2.41)$$

Сращивание концентрации и потока вещества B дает

$$C_3 = \beta^{(0)} e^{-\varphi_b^{(1)}}, \quad \beta^{(0)2} = \frac{\mu_b^2}{\mu_{b_2}\bar{\mu}} \frac{k_1^0}{k_2^0} \frac{b_{20}}{\mathrm{Le}_{b_2}(1)} \frac{1}{\gamma_2} \left(\frac{\mu_{b_2}}{\mu_{a_2}} \frac{a_{20}}{b_{20}} - 1\right)^{-1} h_2\left(\frac{E_1}{E_2}\right)$$
$$\left(h_2\left(\frac{E_1}{E_2}\right) = h_1\left(\infty, \frac{E_1}{E_2}\right)\right). \quad (2.42)$$

Теперь, зная $\beta^{(0)}$, из (2. 40) и (2. 42) определим массовую скорость горения и концентрацию активных центров, которые в размерном виде определяются формулами

$$m^4 = \frac{4b_{20}}{\mu_{b_2}\bar{\mu}} \left(\frac{\mu_{b_2}a_{20}}{\mu_{a_2}b_{20}} - 1\right) h_2\left(\frac{E_1}{E_2}\right) \left(\frac{\lambda}{c}\right)_f^2 \left(\frac{\lambda}{\rho D_{b_2} c}\right)_f \rho_f^4 k_1^0 k_2^0 \left(\frac{RT_f^3}{E_2}\right) \times$$
$$\times \left[\frac{c_f}{H_f - H_0}\left(T_0 + \int_{H_0}^{H_f} \frac{dH}{c(H)}\right)\right]^3 e^{-\frac{E_1+E_2}{RT_f}}, \quad (2.43)$$

$$b_f^2 = \frac{b_{20}\mu_b^2}{\mu_{b_2}\bar{\mu}} \left(\frac{\mu_{b_2}a_{20}}{\mu_{a_2}b_{20}} - 1\right)^{-1} h_2\left(\frac{E_1}{E_2}\right) \left(\frac{\lambda}{\rho D_{b_2} c}\right)_f \frac{k_1^0}{k_2^0} \frac{c_f}{H_f - H_0} \left(T_0 + \int_{H_0}^{H_f} \frac{dH}{c(H)}\right) \frac{RT_f}{E_2} e^{-\frac{E_1-E_2}{RT_f}}. \quad (2.44)$$

Функция $h_2(E_1/E_2)$ может быть вычислена приближенно. Разлагая знаменатель подынтегральной функции в ряд по ξ, получим

$$h_2\left(\frac{E_1}{E_2}\right) \cong \int_0^\infty \xi^{1/2} e^{-\xi E_1/E_2} d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{E_2}{E_1}\right)^{3/2}. \quad (2.45)$$

Чем больше отношение E_1/E_2, тем выше точность формулы (2. 45).

Подчеркнем, что основное отличие двухкомпонентной смеси от однокомпонентной в данном случае заключается в иной зависимости скорости реакции продолжения цепи от концентрации реагирующих компонентов.

Если исходные вещества A_2 и B_2 находятся в исходной смеси в стехиометрии, то в граничных условиях (2. 15) и (2. 16) нужно положить $a_{20} = \mu_{a_2} b_{20}/\mu_{b_2}$. Такое же изменение нужно сделать в последующих формулах (2. 25)—(2. 34). В правой части уравнения (2. 36) вместо множителя $(a_{20} - (\mu_{a_2}/\mu_{b_2}) b_{20})$ появится множитель $\varepsilon z_*/\mathrm{Le}_{a_2}(1)$, что приведет к зависимостям $G_m^{(0)}(\varepsilon)$ и $G_f^{(0)}(\varepsilon)$ вида

$$G_m^{(0)}(\varepsilon) = \varepsilon^2 \exp(-1/2\varepsilon), \qquad G_f^{(0)}(\varepsilon) = \exp((\delta_2 - \delta_1)/2\varepsilon), \quad (2.46)$$

т. е. таким же, как и в случае однокомпонентной смеси. Окончательные формулы для b_f^2 и $(\rho u)^4$ совпадают с формулами для однокомпонентной смеси при $D_{a_2}=D_{b_2}$.

При $D_{a_2}\neq D_{b_2}$ в формулах для однокомпонентной смеси нужно в выражениях для b_f^2 ввести множитель $(D_{a_2}/D_{b_2})_f$, а в выражении для $(\rho u)^4$ вместо $(\rho D_a)_f^{-2}$ — множитель $(\rho D_{a_2})_f^{-1}(\rho D_{b_2})_f^{-1}$.

Совершенно другую структуру имеет фронт пламени при избытке B_2 в исходной смеси, когда по окончании основной реакции превращения $A_2+B_2=2AB$ в горячих продуктах реакции остается определенная конечная концентрация B_{2f} (см. рис. 5.3, *б*) и в результате диссоциации B_2 в продуктах горения продолжается образование активных центров, количество которых перестает увеличиваться только далеко за фронтом пламени по достижении равновесной концентрации активных центров. Существенно, что в зоне основной реакции и в непосредственной близости к ней рекомбинация мала по сравнению с диссоциацией оставшегося B_2. В этой ситуации температура в момент окончания основной реакции выше равновесной.

Для анализа этого случая воспользуемся прямым методом [20]. Чтобы рассчитать концентрацию B в пламени, следует рассмотреть диффузионный приток в зону реакции активных центров со стороны продуктов горения. Поэтому необходимо найти решение уравнения диффузии активного центра B с источником, заданным выражением для W_1 в (2. 6):

$$\frac{d}{dx}\rho D_b\frac{db}{dx}-\rho u\frac{db}{dx}+\mu_b W_1=0. \tag{2.47}$$

В выражении для скорости рождения активных центров W_1 в продуктах горения можно положить концентрацию B_2 и температуру горения постоянными ($B=B_{2f}=\rho_f b_{2f}/\mu_{b_2}$, $T=T_f$), т. е. в силу небольшого количества активных центров пренебречь расходом вещества B_2 на их образование и не учитывать при этом необходимые энергетические затраты в общем балансе тепла; тогда $W_1(T_f, B_{2f})=\text{const}=W_{1f}$. Слева от фронта, где температура ниже T_f, скоростью реакции образования активных центров можно пренебречь — $W_1=0$ при $x<0$. В этой области решение, как и ранее, имеет вид (H—параметр)

$$x<0,\qquad b=b_r\exp\left(\int\limits_{H_f}^{H}\frac{\lambda}{\rho D_b c}\frac{dH}{H-H_0}\right),\qquad x=\frac{1}{\rho u}\int\limits_{H_f}^{H}\frac{\lambda}{c}\frac{dH}{H-H_0}, \tag{2.48}$$

где b_r — концентрация активных центров в зоне реакции.

При $x\geqslant 0$ постоянной скорости образования B соответствует следующее решение уравнения (2. 47):

$$b=C_1+C_2e^{\frac{\rho u}{(\rho D_b)_f}x}+\frac{\mu_b W_{1f}}{\rho u}x \tag{2.49}$$

(C_1 и C_2 — константы интегрирования). При $W_{1f}=0$ (рождения активных центров в продуктах сгорания не происходит) концентрация b должна быть постоянна, т. е. $C_2=0$.

Решения (2. 48) и (2. 49) надо сшить при $x=0$, т. е. приравнять b и db/dx при $x=0$, вычисленные слева и справа. Это дает

$$x \leqslant 0, \qquad b=\frac{(\rho D_b)_f}{(\rho u)^2}\mu_b W_{1f}\exp\left(\int\limits_{H_f}^{H}\frac{\lambda}{\rho D_b c}\,\frac{dH}{H-H_0}\right),$$

$$x=\frac{1}{\rho u}\int\limits_{H_0}^{H}\frac{\lambda}{c}\,\frac{dH}{H-H_0} \qquad (2.50)$$

и

$$x \geqslant 0, \qquad b=\frac{\mu_b W_{1f}}{(\rho u)^2}(\rho u x+(\rho D_b)_f). \qquad (2.51)$$

Концентрация активных центров в зоне реакции равна

$$b_r=\frac{\mu_b W_{1f}(\rho D_b)_f}{(\rho u)^2}=2\,\frac{\mu_b}{\mu_{b_2}\bar{\mu}}\,\frac{(\rho D_b)_f}{(\rho u)^2}\,k_1^0\rho_f^2 b_{2f}e^{-E_1/RT_f}. \qquad (2.52)$$

Теперь остается составить уравнение баланса вещества A_2 и вычислить входящий в него интеграл так же, как мы это делали в § 1 (см. формулу (1. 37)):

$$\rho u a_{20}=\mu_{a_2}\int W_2 dx=\frac{a_{20}}{\mu_b}b_r\frac{\rho_f^2}{(\rho D_{a_2})_f}\,\frac{\lambda_f^2}{\rho u\,(H_f-H_0)^2}\left(\frac{RT_f^2}{E_2}\right)^2 k_2^0 e^{-E_2/RT_f}. \qquad (2.53)$$

Подставляя в это соотношение выражение для b_r из (2. 52), получим окончательно

$$\rho u=\left(\frac{2b_{2f}}{\mu_{b_2}\bar{\mu}}\right)^{1/4}\left(\frac{\lambda}{c}\right)_f^{1/2}\rho_f\left(\frac{\rho D_b}{\rho D_{a_2}}\right)_f^{1/4}\left(\frac{c_f RT_f^2}{E_2\,(H_f-H_0)}\right)^{1/2}\sqrt[4]{k_1^0 k_2^0}\,e^{-\frac{E_1+E_2}{4RT_f}}, \qquad (2.54)$$

где конечная относительная концентрации избыточного компонента равна $b_{2f}=b_{20}-(\mu_{b_2}/\mu_{a_2})\,a_{20}$.

Проводя сравнение со случаем однокомпонентной смеси, отметим, что общий характер формулы остался без изменений; в частности, как и ранее, $m \sim \exp\left[-(E_1+E_2)/4RT_f\right]$.

Рассмотренная модель допускает неограниченное возрастание числа активных центров в продуктах сгорания. Однако из физических соображений ясно, что в действительности неограниченное возрастание концентрации b невозможно. Спрашивается, какова область применимости полученного решения? Очевидно, что при большой концентрации атомов B пойдет реакция рекомбинации при тройных столкновениях



$$B+B+M \rightleftarrows B_2+M. \qquad (2.55)$$

В результате концентрация b будет нарастать асимптотически, пока не установится равновесная концентрация активных центров b_e. Зная температуру и конечную концентрацию молекул b_{2f}, величину b_e легко найти термодинамическим расчетом:

$$b_e=\sqrt{2\,\frac{\mu_b^2}{\mu_{b_2}}\,\frac{b_{2f}}{\rho_f}\,g e^{-E_1/RT_f}}. \qquad (2.56)$$

Здесь g — отношение предэкспоненциальных множителей скоростей обратной и прямой реакций — можно считать известным из опыта или рассчитать методами статистической термодинамики; поскольку энергия активации

процесса рекомбинации мала́, теплота реакции близка к энергии активации E_1, поэтому именно ее величина характеризует температурную зависимость термодинамического равновесия.

Ранее концентрация активных центров в зоне реакции b_r была получена в пренебрежении рекомбинацией; b_r дается формулой (2. 52), в которой величину ρu нужно выразить через кинетические константы, так что окончательно

$$b_r = \left(\left(\frac{\rho D_b c}{\lambda} \right)_f^2 2\mu_b^2 b_{2f} k_1^0 e^{-E_1/RT_f} \Big/ \left(\frac{\rho D_b}{\rho D_{a_2}} \right)_f \left(\frac{c_f R T_f^2}{E_2 (H_f - H_0)} \right)^2 \mu_{b_2} \bar{\mu} k_2^0 \exp(-E_2/RT_f) \right)^{1/2}. \tag{2.57}$$

Сравнение b_r и b_e позволяет различить два случая:

1. Если $b_r < b_e$, то рекомбинация начинает играть существенную роль только далеко за фронтом пламени (кривая *б* рис. 5.3, *б*); в этом случае пренебрежение рекомбинацией при расчете было оправданным, и остается в силе формула (2. 54) для скорости пламени.

Далеко за фронтом (при $x > b_e (\rho D_b)_f / b_r \rho u$) линейное возрастание b по формуле (2. 51) сменяется асимптотическим приближением к постоянной величине b_e. Однако это не влияет на концентрацию активного центра B в зоне химической реакции.

2. Если рассчитанное по формуле (2. 57) значение b_r оказывается больше равновесного ($b_r > b_e$), то пренебрежение рекомбинацией с самого начала было недопустимым, и мы имеем дело с противоположным случаем: образование и рекомбинация активных центров происходят настолько быстро, что и в продуктах горения, и в зоне химической реакции концентрация вещества B оказывается равновесной.

С точки зрения расчета скорости распространения пламени этот случай довольно прост: при известной концентрации $b = b_e = b_e(T_f)$ из баланса горючего компонента A_2 найдем

$$\rho u a_{20} = \mu_{a_2} \int W_2 dx = a_{20} \sqrt{\frac{2b_{2f}}{\mu_{b_2} \rho_f} g \frac{\rho_f^2}{(\rho D_{a_2})_f} \frac{\lambda_f^2}{\rho u (H_f - H_0)^2} \left(\frac{R T_f^2}{E_2 + {}^1/_2 E_1} \right)^2 k_2^0 e^{-\frac{E_2 + {}^1/_2 E_1}{RT_f}}} \tag{2.58}$$

или, разрешая относительно (ρu):

$$\rho u = \left(2 \frac{g b_f}{\mu_{b_2}} \right)^{1/4} \frac{\rho_f^{3/4}}{(\rho D_{a_2})_f^{1/2}} \left(\frac{\lambda}{c} \right)_f \frac{c_f R T_f^2}{(H_f - H_0)(E_2 + {}^1/_2 E_1)} \sqrt{k_2^0}\, e^{-\frac{E_2 + {}^1/_2 E_1}{2RT_f}}. \tag{2.59}$$

Подчеркнем, что в этом случае концентрация активных центров в зоне реакции и сама скорость реакции полностью определяются локальной температурой и локальным основным (A_2, B_2) составом смеси, диффузия активных центров не играет роли.

Только далеко перед фронтом пламени при $-x > \rho D_b / \rho u$ в области низкой температуры вследствие диффузионного подвода активных центров их концентрация становится больше местной равновесной концентрации (но значительно меньше соответствующей термодинамическому равновесию при температуре горения!), однако в этой области все равно реакция практически не идет из-за низкой температуры. Поэтому отклонение b от соответствующего местного термодинамически равновесного значения мало влияет на скорость пламени.

Как видно из формулы (2. 59), в равновесном случае скорость пламени зависит от температуры несколько сильнее, чем в первом случае. Появляется зависимость скорости пламени от давления — $u_n \sim P^{-1/4}$, что связано с зависимостью от давления величины b_e; химическая реакция в пламени имеет в целом порядок 1,5.

Первый (неравновесный) случай, которому отвечает не зависящая от давления скорость пламени, осуществляется при высокой температуре горения и низком давлении, равновесный случай с $u_n \sim P^{-1/4}$ — при низкой температуре горения и высоком давлении, когда роль рекомбинации — тримолекулярного процесса — возрастает.

Следовательно, при данном составе, т. е. при постоянной температуре горения, следует ожидать, что скорость горения при низком давлении не зависит от P (или даже слабо растет с ростом давления за счет уменьшения тепловых потерь и повышения T_f), а начиная с некоторого достаточно высокого давления, скорость горения падает, как $P^{-1/4}$.

Расчет скорости пламени в смесях H_2—Cl_2 и сравнение с экспериментальными данными

Наиболее близко к рассмотренной кинетической схеме неразветвленной цепной реакции соединения двух веществ соответствует горение хлороводородной смеси. Рассмотрение этой реакции представляет значительный интерес, так как хорошо известные кинетические характеристики и экспериментальные данные по скоростям распространения пламени позволяют на примере этой реакции провести проверку теории. Реакцией зарождения активных центров при горении хлора в водороде может служить термическая диссоциация любого из веществ H_2, HCl и Cl_2. Однако при температурах горения хлороводородных смесей (порядка 2500 K) происходит почти полная диссоциация Cl_2, а водород и хлористый водород диссоциируют крайне незначительно. Поэтому можно принимать во внимание лишь реакцию диссоциации хлора в качестве реакции зарождения цепи. Согласно приведенной схеме, вещество B_2 — молекулярный хлор, а B — хлор атомный. Продолжение цепей в этой реакции также полностью эквивалентно теоретической схеме, в которой A_2 соответствует молекулярному водороду, A — атомарному водороду, а AB — хлористому водороду.

Реакция продолжения цепи, в которой участвует атомарный водород, очень активный радикал, протекает чрезвычайно быстро и не определяет процесса развития цепи. Таким образом, концентрацию атомов водорода можно считать квазистационарной, полностью определяющейся концентрациями веществ Cl_2, H_2, активного центра Cl и температурой.

Если в смеси имеется избыток хлора, то после выгорания водорода в продуктах реакции оставшийся хлор будет продолжать диссоциировать и давать активные центры. Тут возможны два предельных случая:

1. Равновесная концентрация атомарного хлора b_e достигается в зоне реакции и остается затем постоянной, т. е. уже в зоне реакции существенна рекомбинация активных центров.

2. Равновесная концентрация b_e достигается лишь очень далеко за зоной реакции. Концентрация активных центров в самой зоне мала́ (гораздо меньше равновесной) и определяется скоростью диффузии активных центров из продуктов горения в зону реакции. В этом случае температура сразу за зоной реакции будет больше равновесной теоретической температуры горения. В первом приближении ее можно рассчитать, не учитывая диссоциацию вообще. Далеко за зоной реакции по достижении равновесной концентрации активных центров температура упадет до равновесной.

Как показывают расчеты величины b_r в зоне реакции и сравнение ее с равновесной, при горении при атмосферном давлении [42, 43] имеем второй случай. Таким образом, при избытке хлора для расчета годятся формулы (2. 54) и (2. 57).

В случае избытка водорода реакция происходит за счет активных центров, образующихся в самой зоне реакции. Их концентрация может оказаться больше или меньше равновесной. Если осуществляется первый случай, то за зоной реакции будет происходить рекомбинация атомов Cl. Во втором случае равновесие достигается диссоциацией хлористого водорода.

Расчеты по формулам (2. 43) и (2. 44) показывают, что при давлении в одну атмосферу реализуется второй случай. Чтобы оценить поток атомов хлора, вызванный диссоциацией хлористого водорода, можно воспользоваться формулой (2. 52). Оказывается, этот поток может дать концентрацию атомов хлора b_r в зоне реакции, по крайней мере, на три порядка меньше, чем образуется в самой зоне из Cl_2, и его можно не учитывать (это происходит из-за малой скорости диссоциации HCl). Температура непосредственно за зоной реакции выше теоретической температуры горения, однако в первом приближении разницей можно пренебречь, а в случае необходимости подправить температуру, зная из первого приближения концентрацию активных центров. Для стехиометрической смеси расчеты можно проводить по формулам для однокомпонентной смеси с учетом поправок на неравенство коэффициентов диффузии веществ A_2 и B_2, о которых мы писали выше, после формулы (2. 46).

В работах [42, 43] были проведены расчеты скоростей распространения пламени для различных составов исходной смеси при начальной температуре смеси $T_0=291$ K и давлении $P=1$ атм. Расчеты теоретических температур горения и теплоемкостей производились согласно термодинамическим соотношениям. При этом равновесный состав вычислялся по реакции



$$HCl \rightleftarrows {}^1/_2\, H_2 + Cl. \qquad (2.60)$$

Для смесей с большим избытком хлора, как уже указывалось, в термодинамических расчетах диссоциацию можно не учитывать.

В таблице 5.1 приводятся температура T_f (в K) и парциальные давления (в атм) веществ H, Cl_2, Cl и HCl за зоной реакции (равновесные в случае из-

Таблица 5.1

$(Cl_2)_0$	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
T_f	2 045	2 440	2 520	2 495	1 930	1 375
$(H_2)_f$	0,4	0,2	0,044	0	0	0
$(Cl_2)_f$	0	0	0	0,2	0,4	0,6
$(Cl)_f$	0,002	0,025	0,089	0	0	0
$(HCl)_f$	0,598	0,775	0,867	0,8	0,6	0,4
$(Cl)_r$	$2,73 \cdot 10^{-5}$	$6,11 \cdot 10^{-4}$	$2,27 \cdot 10^{-2}$	$4,32 \cdot 10^{-6}$	$3,43 \cdot 10^{-6}$	$4,47 \cdot 10^{-8}$
$(Cl)_e$	0,002	0,025	0,089	0,0213	0,077	0,016
$(\varkappa^2/D_{Cl_2}D_{H_2})_f$	—	—	0,209	—	—	—
$(D_{Cl}/D_{H_2})_f$	—	—	—	0,206	0,223	0,259
E_1/RT_f	14,1	11,86	11,5	11,0	15,0	21,1
E_2/RT_f	1,67	1,42	1,36	1,37	1,78	2,49

бытка H_2 и для стехиометрической смеси и неравновесные в случае избытка Cl_2), вычисленные для шести начальных составов смеси; начальный состав задается парциальным давлением молекулярного хлора $(Cl_2)_0$ (в атм). Для сравнения приводятся расчетное парциальное давление активных центров в зоне реакции $(Cl)_r$ и их равновесное парциальное давление $(Cl)_e$ (в атм).

Коэффициенты теплопроводности и диффузии вычислялись по методу, описанному в монографии Гиршфельдера и др. [46]. В таблице 5.1 даются отношения коэффициентов переноса, которые появляются в расчетных формулах ($\varkappa=\lambda/\rho c$ — коэффициент температуропроводности). Теплопроводность смеси в случае избытка хлора, когда в продуктах горения находятся компоненты, мало отличающиеся по молекулярному весу, принималась равной среднемольной; в случае избытка водорода и для стехиометрической смеси она рассчитывалась по формуле

$$\lg\lambda=\sum_i X_i \lg\lambda_i, \qquad (2.61)$$

где X_i и λ_i — мольная доля и теплопроводность i-го компонента. Для реакции диссоциации хлора энергия активации бралась равной $E_1=57\,500$ кал/моль. Предэкспоненциальный множитель этой реакции вычислялся в соответствии с работой Е. Е. Никитина [47] по формуле

$$k_1^0=3{,}3\cdot 10^{-2} Z_0 (E_1/RT)^{3/2}\sqrt{1+71/\mu}\ \text{см}^3/\text{сек}, \qquad (2.62)$$

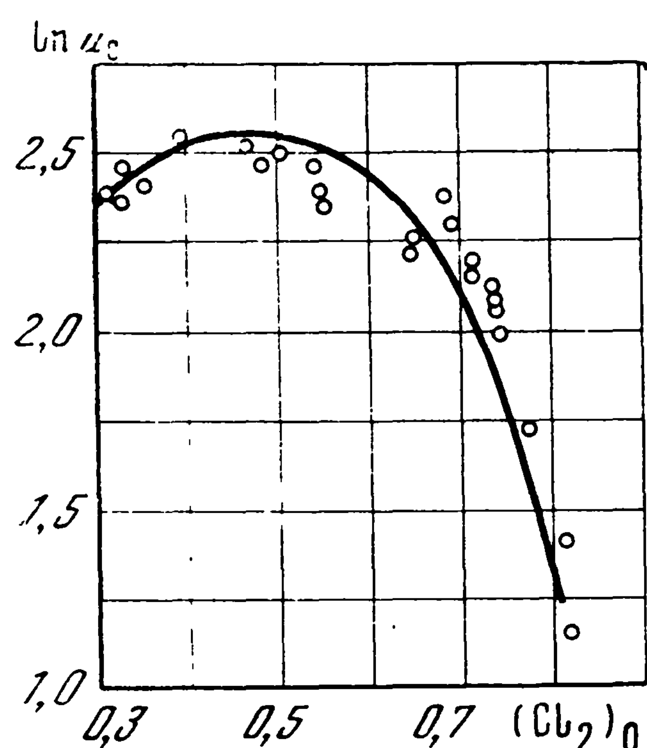


Рис. 5.4

Зависимость скорости распространения пламени в хлороводородной смеси от начального содержания Cl_2
Кружки — экспериментальные данные работы [48], сплошная кривая — расчет

где Z_0 — число газокинетических столкновений. Кинетические константы реакции продолжения цепи равны: $E_2=6\,800$ кал/моль, $k_2^0=1{,}32\cdot 10^{-10}$ см^3/сек. Значения величин E_1/RT_f и E_2/RT_f также приводятся в таблице 5.1.

Заметим, что неравновесные температуры для смесей, богатых хлором, заметно превышают соответствующие равновесные величины.

Результаты расчета нормальной скорости пламени в хлороводородных смесях представлены на рис. 5.4, на котором отложен логарифм скорости, отнесенной к холодной смеси и выраженной в см/сек, в зависимости от начального состава смеси $(Cl_2)_0$. Видно, что ввиду большого разброса экспериментальных данных дальнейшее уточнение расчета нецелесообразно. Сравнение скоростей распространения пламени с экспериментальными данными показывает хорошее совпадение приближенной теории и эксперимента, что на первый взгляд довольно удивительно, так как энергия активации продолжения цепи отнюдь не велика ($E_2/RT_f\approx 1{,}5$ — см. таблицу). Однако это совпадение, по-видимому, не случайно. Его можно объяснить следующим образом. Зона, в которой рождаются активные центры (зона зарождения), действительно узкая ($E_1/RT_f\approx 10\div 20$). Вне этой зоны концентрация атомов хлора такая, как будто они просто диффундируют из зоны зарождения,

так как при реакции атом хлора регенерирует. Поэтому вне зоны зарождения концентрация атомов хлора падает как

$$b = b_r \exp\left(\rho u \int_0^x \frac{dx}{\rho D_b}\right) \tag{2.63}$$

(см. (2. 48)).

Скорость реакции продолжения цепи, ответственной за выделение тепла, равна

$$W_2 = \frac{\rho^2}{\mu_b \mu_{a_2}} a_2 b_r k_2^0 \exp\left(\rho u \int_0^x \frac{dx}{\rho D_b}\right) \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right). \tag{2.64}$$

Множитель $\exp\left(\rho u \left(\int_0^x dx/\rho D_b\right)\right)$ эквивалентен увеличению энергии активации на величину

$$\Delta E = -\frac{d \ln W_2}{d(1/RT)} - E_2 = RT^2 \frac{\rho u}{\rho D_b} c \frac{dx}{dH} > 0. \tag{2.65}$$

Для оценки ΔE найдем dx/dH на передней границе зоны зарождения. Так как распределение температуры гладкое, такая оценка возможна. Внутри зоны зарождения достаточно хорошим приближением для распределения температуры служит формула (2. 48), согласно которой $dx/dH = \lambda/\rho uc\ (H - H_0)$ и тогда

$$\Delta E \approx \left(\frac{\lambda}{\rho Dc}\right) \frac{cRT^2}{H - H_0}. \tag{2.66}$$

Подставляя сюда температуру на передней границе $T = T_f - RT_f^2/E_1$, для наиболее неблагоприятного случая стехиометрической смеси получим $\Delta E/RT_f \approx 2{,}5$. Таким образом, быстрое падение концентрации активных центров перед зоной зарождения эквивалентно увеличению энергии активации до 20 000 кал/моль. Наличие единственной реакции с большой энергией активации E_1 уже обеспечивает протекание всего химического превращения в узкой зоне вблизи температуры горения.

§ 3. Пламена с разветвленными цепными реакциями

Особенности пламен с разветвленными цепными реакциями; простейшая схема разветвления цепи в горячем пламени

Разветвление цепей в цепных химических реакциях — чрезвычайно часто встречающийся путь химического превращения. Общие свойства разветвленной цепной реакции обсуждались в первой главе. Прогрессирующее увеличение числа активных центров реакции приводит к закономерностям, близким к закономерностям теплового самоускорения экзотермической реакции: процесс цепного взрыва также характеризуется экспоненциальным развитием во времени, наличием периода индукции, большой чувствительностью к условиям образования и гибели активных центров на стенках сосуда и другими чертами, общими с явлением теплового взрыва.

При фронтальном распространении химической реакции по горючей смеси цепное разветвление может и само по себе, без тепловыделения, обеспечивать поддержание режима перемещающегося с постоянной скоростью

21 Заказ № 1456

фронта пламени — для этого, как показано в § 4 главы 1, необходимо взаимодействие цепей. Такие пламена существуют — это холодные пламена, им отведено место в конце этой главы. Однако в определенной мере холодные пламена — явление экзотическое, экспериментально они наблюдаются в особых условиях (большое разбавление горючей смеси инертным газом, низкие давления, больший теплоотвод в стенки трубы и т. п.) и используются главным образом для детальных кинетических измерений при горении. Обычно на практике (в двигателях, в быту) встречаются горячие пламена, в которых протекают цепные реакции. Так, эксперименты и расчеты (см., например, работы [49—53]) свидетельствуют о том, что горение углеводородов — наиболее широко распространенных топлив — в воздухе осуществляется посредством разветвленных цепных реакций при сложной многоступенчатой кинетике и с большими тепловыми эффектами на различных стадиях химического превращения.

Исходное состояние горючей смеси, в которой может происходить разветвленная цепная реакция, таково, что в ней невозможно самовоспламенение — параметры, характеризующие исходное состояние горючей смеси, находятся вне полуострова воспламенения. Если в какой-то области создать очаг достаточно высокой температуры, то в ней будут достигнуты условия воспламенения, и здесь разовьется разветвленная цепная реакция. Выделяющееся в реакции тепло будет прогревать новые порции исходной смеси, что вызовет их воспламенение. Наряду с теплопроводностью, т. е. диффузией тепла, происходит и диффузия активных центров.

По сравнению с пламенами с неразветвленными цепями разветвление цепей в горячем пламени приводит к ряду характерных особенностей. Прежде всего, реакция зарождения цепей в таких пламенах играет малую роль — она обеспечивает лишь возникновение пламени (и поэтому существенна только в задачах о зажигании, причем зависимость периода индукции от скорости реакции зарождения цепей и в этом случае весьма слабая, логарифмическая — см. формулу (2. 6) главы 1), а затем, когда активные центры уже появились, они размножаются главным образом из-за разветвления цепи. Разветвление, как правило, идет со значительно меньшей суммарной энергией активации, чем реакция зарождения цепи. Поэтому часто реакцию зарождения цепей в пламени вообще можно не рассматривать.

Другой особенностью пламен с разветвленными цепными реакциями является большая концентрация активных центров в пламени, сравнимая с концентрациями горючих компонентов. Поэтому при написании баланса горючих веществ нельзя пренебрегать затратой вещества на образование активных центров, как это делалось в теории пламен с неразветвленными цепными реакциями. На образование активных центров нужны также большие энергетические затраты; при рассмотрении баланса тепловой энергии в пламени это обстоятельство также должно быть учтено.

В горячих пламенах с разветвленными цепными реакциями имеет место своеобразный процесс перехода одного вида энергии в другую: химическая энергия исходных горючих компонентов переходит частично в тепло, а частично (но в сравнимых количествах) в химическую энергию осколков молекул с ненасыщенными валентностями — и только позже эта часть химической энергии при рекомбинации активных частиц превращается в тепло. Поэтому процесс рекомбинации в пламенах с разветвлением играет особую роль: ему отводится большая роль не только в балансе количества активных центров и в достижении термодинамического равновесия в продуктах горения, но и в энергетике пламени. Достижение термодинамического равновесия

в пламенах с разветвлением, как правило, происходит по-иному, чем в пламенах без разветвления: концентрация активных центров в зоне быстрой реакции превышает термодинамически равновесную в продуктах горения, и для достижения равновесия нужна рекомбинация. В пламенах с неразветвленными цепными реакциями равновесие в продуктах горения часто достигается дополнительной диссоциацией исходных горючих компонентов и связано с тепловыми затратами; в этом случае в пламени возможен максимум температуры — как, например, при горении смеси хлора с водородом при избытке хлора (см. предыдущий параграф).

Большая концентрация активных центров в пламенах с разветвлением цепей облегчает их экспериментальное обнаружение и исследование [54, 55].

Рассмотрение теории горячих пламен с разветвленными цепными реакциями мы начнем с самой простой кинетической схемы и с применения наглядного метода расчета скорости распространения пламени и концентрации активных частиц.

Итак, рассмотрим реакцию со следующей кинетической схемой разветвленных цепей:

первичное зарождение центров —



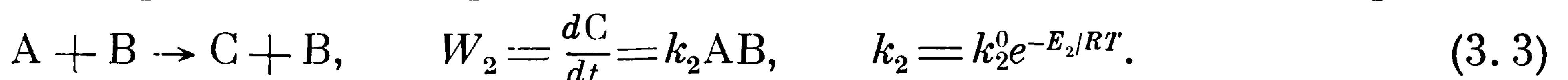
$$\mathrm{A}+\mathrm{M} \rightarrow 2\mathrm{B}, \tag{3. 1}$$

разветвление центров —



$$\mathrm{A}+\mathrm{B} \rightarrow 2\mathrm{B}, \qquad W_1=\frac{d\mathrm{B}}{dt}=k_1\mathrm{AB}, \qquad k_1=k_1^0 e^{-E_1/RT}, \tag{3. 2}$$

основная реакция, в которой активные центры являются катализаторами, —



$$\mathrm{A}+\mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C}+\mathrm{B}, \qquad W_2=\frac{d\mathrm{C}}{dt}=k_2\mathrm{AB}, \qquad k_2=k_2^0 e^{-E_2/RT}. \tag{3. 3}$$

Предположим сначала, что основная экзотермическая реакция идет значительно быстрее разветвления, так что абсолютное количество активных центров В всегда мало по сравнению с А, значит, в балансе тепла В можно не учитывать. Предположим далее, что зарождение цепей есть маловероятный процесс; как уже говорилось, в пламени при наличии разветвления центров и их диффузии можно не рассматривать зарождение цепей.

Зададимся распределением температуры и распределением вещества А — формулы (1. 29) — и составим баланс рождения активных центров В (путем разветвления) и уноса их потоком газа с продуктами горения:

$$\rho u b_r=\mu_b\int W_1 dx=\frac{k_1^0}{\mu_a}\int \rho^2 ab e^{-E_1/RT}dx=\frac{a_0\rho_f^2}{\mu_a(\rho D_a)_f}\frac{\lambda_f^2}{c_f^2}\frac{b_r}{\rho u}\left[\frac{c_f RT_f^2}{E_1(H_f-H_0)}\right]^2 k_1^0 e^{-E_1/RT_f}. \tag{3.4}$$

Получается весьма интересный результат: b_r сокращается, скорость распространения пламени

$$(\rho u)^2=\frac{a_0\rho_f^2}{\mu_a(\rho D_a)_f}\frac{\lambda_f^2}{c_f^2}\left[\frac{c_f RT_f^2}{E_1(H_f-H_0)}\right]^2 k_1^0 e^{-E_1/RT_f} \tag{3. 5}$$

целиком определяется кинетическими свойствами реакции разветвления цепей и не зависит от k_2^0 и E_2. С другой стороны, уравнение баланса В оказывается справедливым при любом b_r и не определяет концентрацию b_r.

Однако в стационарном пламени $b(x)$ и b_r не произвольны, но определяются из уравнения баланса основной реакции превращения А в С, сопровождающейся выделением тепла. Это уравнение имеет вид

$$\rho u a_0=\mu_a\int W_2 dx=\frac{k_2^0}{\mu_b}\int \rho^2 ab e^{-E_2/RT}dx=\frac{a_0\rho_f^2}{\mu_b(\rho D_a)_f}\frac{\lambda_f^2}{c_f^2}\frac{b_r}{\rho u}\left[\frac{c_f RT_f^2}{E_2(H_f-H_0)}\right]^2 k_2^0 e^{-E_2/RT_f}, \tag{3. 6}$$

откуда, используя (3. 5), получаем

$$b_r = \frac{\mu_b}{\mu_a} a_0 \left(\frac{E_2}{E_1}\right)^2 \frac{k_1^0 \exp(-E_1/RT_f)}{k_2^0 \exp(-E_2/RT_f)}. \qquad (3.7)$$

Из формулы (3. 7) видно, что $b_r \ll a_0$, когда основная реакция быстрее реакции разветвления цепей ($k_2^0 \exp(-E_2/RT_f) \gg k_1 \exp(-E_1/RT_f)$). Таким образом, получены основные формулы для этого случая. В соответствии с общим утверждением, обсуждавшемся в первой главе, скорость распространения пламени не зависит от давления, так как рассматриваются только бимолекулярные процессы.

Представляет интерес вопрос, насколько изменится скорость пламени, если в исходной горючей смеси искусственно, скажем, путем электрического разряда, создать начальную концентрацию активных центров. Положим, что в свежей смеси концентрация их равна b_0. Перепишем теперь уравнение баланса В в виде

$$\rho u (b_r - b_0) = \frac{a_0 \rho_f^2}{\mu_a (\rho D_a)_f} \frac{\lambda_f^2}{c_f^2} \frac{b_r}{\rho u} \left[\frac{c_f R T_f^2}{E_1 (H_f - H_0)}\right]^2 k_1^0 e^{-E_1/RT_f}. \qquad (3.8)$$

Уравнение баланса вещества А не отличается от (3. 6). Для определения ρu теперь необходимо использовать оба уравнения — (3. 6) и (3. 8). Ответ удобно выразить в виде отношения скорости пламени u при $b_0 \neq 0$ к скорости пламени u' при $b_0 = 0$ (в этих обозначениях u' дается формулой (3. 5)). В качестве аргумента этой функции возьмем отношение примешанного количества b_0 к концентрации b_r', возникающей при $b_0 = 0$; b_r' дается выражением (3. 7). Вычисления приводят к зависимости

$$(u/u')^2 = 1 + b_0/b_r'. \qquad (3.9)$$

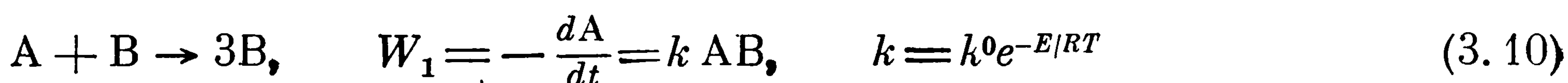
Таким образом, если известно количество активных центров, каким-либо образом введенное в свежую горючую смесь, то влияние b_0 на скорость пламени позволяет определить весьма важную величину b_r' — ту концентрацию центров, при которой в естественных условиях идет реакция в пламени.

Пламя в водородно-кислородной горючей смеси. Простейшая модель явления

Рассмотрим теперь пламя, в котором имеет место только разветвление цепей и их обрыв при рекомбинации активных центров; теплота реакции выделяется при рекомбинации. Именно так можно в простейшей форме описать соединение водорода с кислородом: основные цепные стадии этой реакции (см. формулы (2. 11)—(2. 14) § 1 главы 1) протекают с участием радикалов Н, О и ОН, причем потребление одного атома водорода приводит к появлению трех новых — происходит трехкратное увеличение числа активных частиц и образование двух молекул воды при каждом элементарном цикле (см. рис. 1.7). Тепловой эффект образования двух молекул воды практически полностью компенсируется затратой тепла на диссоциацию одной молекулы водорода; скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной первой стадии — скоростью реакции атома водорода с молекулой кислорода. Выделение тепла происходит при рекомбинации водородных атомов, протекающей при тройном соударении.

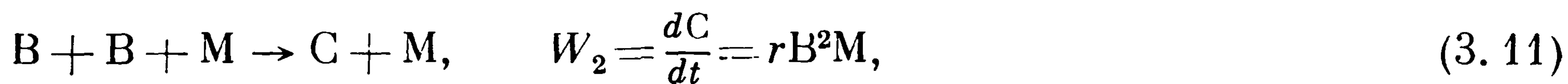
В качестве идеализации процесса горения в смеси H_2—O_2 рассмотрим схему, состоящую из двух элементарных стадий:

разветвления цепи—



$$A + B \rightarrow 3B, \qquad W_1 = -\frac{dA}{dt} = k\,AB, \qquad k = k^0 e^{-E/RT} \qquad (3.10)$$

и рекомбинации —



$$\mathrm{B}+\mathrm{B}+\mathrm{M}\rightarrow\mathrm{C}+\mathrm{M},\qquad W_2=\frac{d\mathrm{C}}{dt}=r\mathrm{B}^2\mathrm{M},\tag{3.11}$$

константа скорости которой r не зависит от температуры. Все тепло реакции выделяется в реакции рекомбинации (3. 11). Здесь буквой А обозначена концентрация недостающего компонента смеси (например, O_2, тогда В — концентрация атомов Н).

Для рассматриваемой схемы рекомбинация играет не только роль замедлителя — обрыва цепей, но и ускорителя — выделения тепла. При полном отсутствии рекомбинации не было бы повышения температуры, и скорость пламени была бы ничтожна, так как скорость реакции при $T=T_0$ пренебрежимо мала. Поэтому при малой константе рекомбинации r скорость пламени растет с ее увеличением (ускоряющая роль рекомбинации в выделении тепла), а при большой константе рекомбинации скорость пламени падает с дальнейшим увеличением r (сказывается замедляющая роль рекомбинации как причины обрыва цепей).

Построение приближенной теории нужно начать с определенных предположений о распределении концентрации и температуры.

В данном случае естественно задаться распределением концентрации А, так как потребление А происходит только в одной реакции со значительной теплотой активации и, следовательно, доходит практически до конца в узкой зоне реакции разветвления. Поместим начало координат $x=0$ в точку максимума скорости основной реакции (3. 10). Распределение концентрации вещества А вне зоны химической реакции разветвления при $x<0$ является экспоненциальным. Потребление А сопровождается одновременным образованием В в реакции разветвления. Вне узкой зоны реакции разветвления В только расходуется в реакции рекомбинации. Следовательно, в зоне разветвления концентрация В имеет максимум, величина которого зависит от скорости рекомбинации. Реакция выделения тепла не совпадает с реакцией потребления вещества А и протекает с нулевой теплотой активации; поэтому следует ожидать, что температура в зоне реакции может быть существенно ниже $T_f=T_0+(Qa_0/\mu_a)$ и притом тем ниже, чем меньше r. Общий вид распределения наиболее интересных величин дан на рис. 5.5.

Теперь с помощью приближенного метода, изложенного в § 1, можно найти скорость распространения пламени и распределение всех величин во фронте пламени. Отсылая читателя за деталями расчета к работе [20], дадим краткое описание результатов, которые иллюстрируются на рис. 5.6, *а—в* для $E/RT_f=7{,}14$, $T_0/T_f=0{,}143$, $\rho D_a=\mathrm{const}$ и $c=\mathrm{const}$. На первом рисунке показана зависимость T_r/T_f от параметра $y=2r\rho_f/\bar{\mu}k^0\exp(-E/RT_f)$, характеризующего соотношение скоростей реакции рекомбинации и разветвления цепи. (Значение $T_r\sim T_0$ при этом не рассматриваем.) Зависимость квадрата безразмерной массовой скорости $\tilde{m}=(\rho u)^2/8\rho_f^2(\rho D_a)_r a_0k^0\mu_a^{-1}$ (кривые *1*) и концентрации активных центров b_r/a_0 (кривые *2*) от T_r/T_f и y представлена на рис. 5.6, *б*, *в*.

В работе [20] для двух предельных случаев получены приближенные аналитические выражения.

Первый из них соответствует большой скорости рекомбинации ($\rho_f r\gg$ $\gg k^0\exp(-E/RT_f)$) и осуществляется при высоком давлении ($\rho\sim P$) и низкой температуре горения. В этом случае проявляется замедляющая роль реком-

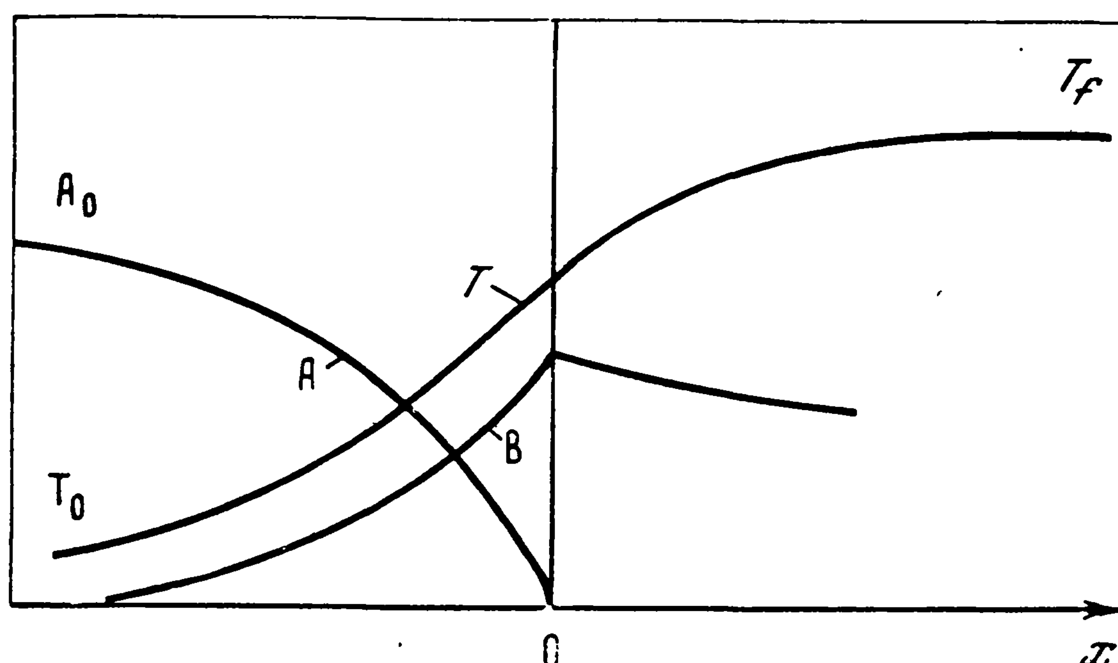


Рис. 5.5

Структура пламени с разветвленной цепной реакцией простейшего типа

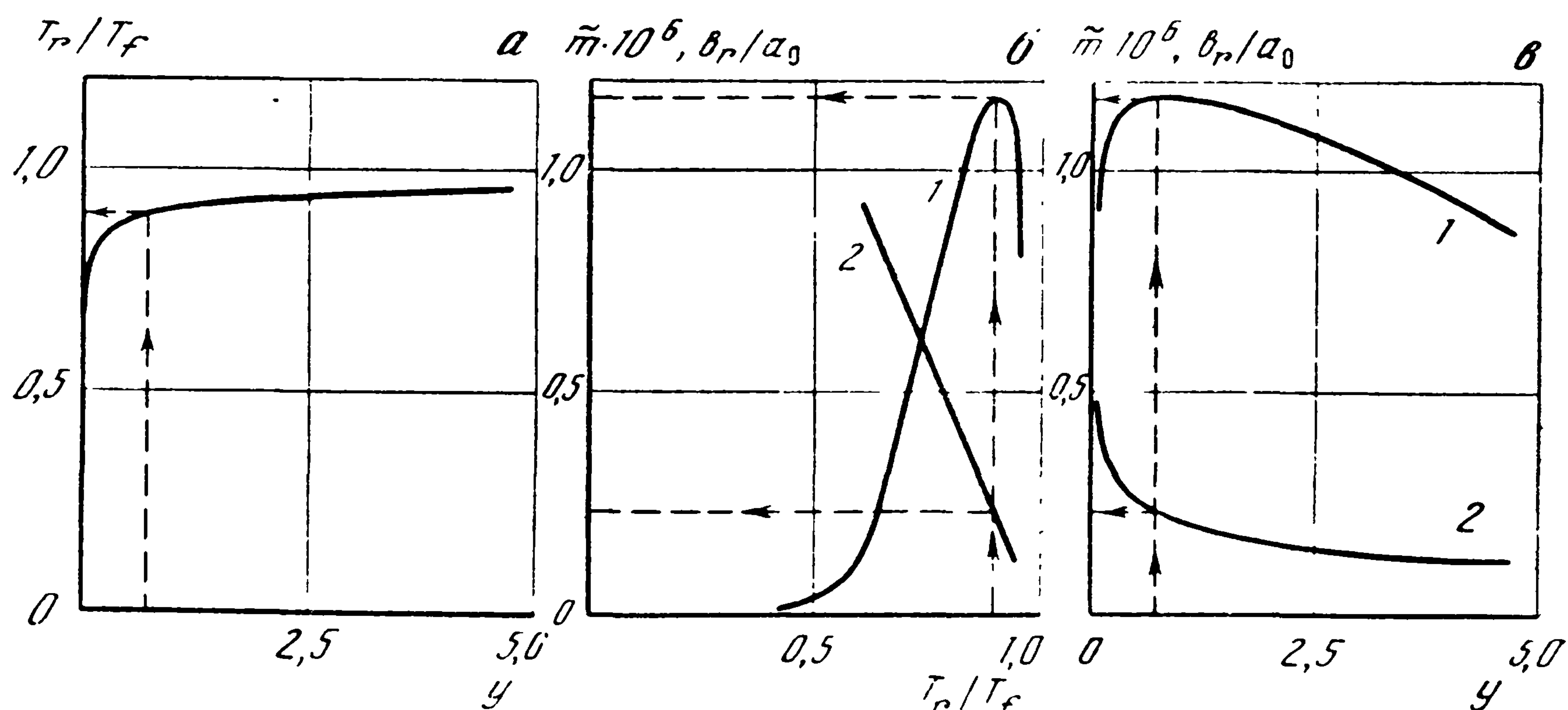


Рис. 5.6

Результаты расчета массовой скорости горения (кривые *1*), температуры и концентрации активных центров (*2*) в зоне протекания основной реакции для пламени водородно-воздушной смеси, описываемой простейшей кинетической схемой

Пунктиром показаны значения искомых величин при $y=0{,}75$

бинации как процесса обрыва цепей. Скорость горения зависит от температуры горения по формуле Аррениуса с эффективной энергией активации, равной $^3/_4\,E$. Скорость распространения пламени уменьшается при повышении давления, как $P^{-1/4}$, и увеличении r, как $r^{-1/4}$.

Во втором случае слабой рекомбинации ($\rho_f r \ll k^0 \exp(-E/RT_f)$) скорость рекомбинации лимитирует выделение тепла, скорость распространения пламени пропорциональна $\sqrt{P}$ и $\sqrt{r}$ и слабо, степенным образом, зависит от температуры горения T_f.

Из сопоставления зависимости скорости распространения пламени от r при малых r ($u \sim \sqrt{r}$) и больших r ($u \sim r^{-1/4}$) следует, что скорость горения как функция константы скорости рекомбинации проходит через максимум (см. рис. 5.6, *б*, *в*).

Таким образом, приближенная теория горячего пламени с разветвленными цепными реакциями при определяющей роли рекомбинационных процессов, предложенная в [20], приводит к разумной физической картине явления, дает классификацию различных случаев и позволяет получить интерполяционные формулы для скорости распространения пламени.

В этой теории рассматривается кинетическая схема, по-видимому, в определенной мере моделирующая реакцию в водородно-кислородной горючей смеси; в связи с этим следует обратить внимание на те основные упрощения, использованные в [20], которые, с одной стороны, могут быть причиной расхождений полученных результатов с истинным положением дела, а с другой — указывают путь уточнения полученных зависимостей.

Прежде всего, кинетическая схема реакции водорода и кислорода намного сложнее рассмотренной; выделение в ней двух определяющих весь процесс элементарных актов — разветвления и рекомбинации — не является очевидной процедурой: остальные элементарные стадии реакции имеют сравнимые скорости протекания [55, 56]. Правда, определенно судить об этом мешает большой разброс экспериментальных данных по константам скоростей элементарных стадий; иногда неопределенность в их значении достигает двух порядков.

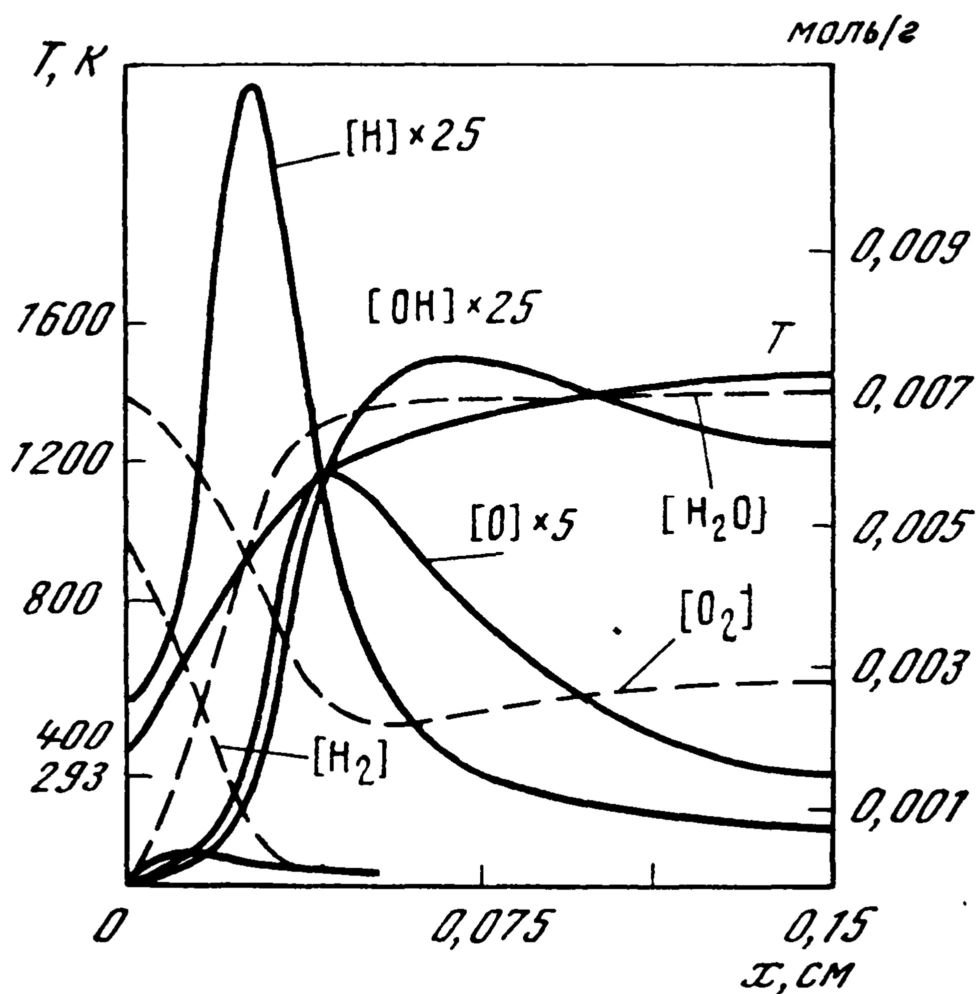


Рис. 5.7

Стационарная структура пламени водородно-воздушной смеси, полученная численным расчетом для механизма реакции окисления водорода, включающего 18 элементарных стадий [9]

Нижняя сплошная кривая — распределение концентрации $[HO_2]\times 50$

Основным активным центром в водородно-кислородном пламени является атом водорода, обладающий значительно большей диффузионной способностью, чем кислород, гидроксильный радикал и другие компоненты, включающие в свой состав кислород. Из-за большой скорости диффузии водородных атомов их распределение по пространству будет значительно более размазанным, чем это предписывается приближенной теорией [20], в которой числа Льюиса были приняты равными единице (это одно из основных допущений задачи, которое позволяет получить соотношение «сохранения энтальпии» по всему пламени, эффективно использованное при определении скорости распространения пламени).

Еще одним упрощением, использованным в теории, является приближенное представление скорости реакции рекомбинации в виде линейной функции от концентрации активных центров — прием, позволяющий найти аналитическое решение уравнения переноса активных центров. Это приближение, по-видимому, должно давать хорошие результаты при небольших скоростях рекомбинации и будет вносить все большую погрешность по мере увеличения роли рекомбинационного процесса. Судить об этом можно, сравнивая приближенную теорию с другими теоретическими результатами, полученными, например, численными методами.

Отметим также, что наличие широкой зоны рекомбинации (широкой как по пространству, так и по диапазону температуры) затрудняет использование метода сращиваемых асимптотических разложений.

Следует подчеркнуть, что в данной задаче о горячем пламени с разветвленными цепными реакциями применение интегрального соотношения баланса для основного горючего компонента с соответствующим приближенным вы-

числением интеграла по зоне химической реакции разветвления приводит к меньшей погрешности, чем в задачах о горении с неразветвленными цепями. Распределение температуры в зоне этой реакции близко к линейному, потому что определяется другой реакцией — рекомбинацией активных центров, которая протекает на значительно больших масштабах, чем реакция разветвления. Поэтому используемая процедура вычисления интеграла близка к точной.

Другим важным обстоятельством, которое должно учитываться в более детальных расчетах, является сильная диссоциация конечных продуктов, образующихся в горячих пламенах водорода с кислородом. Этот процесс существенно влияет на зависимость скорости распространения пламени от давления, поскольку изменение давления влияет на степень диссоциации, а через нее на температуру пламени и скорость распространения.

В работах [9] проводился численный расчет стационарного пламени, которое возникает в водородно-воздушной смеси, подаваемой с заданной скоростью через сечение $x=0$. Такой метод расчета стационарной зоны реакции более всего пригоден для описания пламени, получаемого вблизи среза пористой плоской горелки, через которую продувается горючая смесь. Стационарное пламя существует только в определенном диапазоне скоростей подачи исходной смеси.

Использованный в [9] механизм окисления водорода включал 18 реакций. На рис. 5.7 представлены результаты расчета для смеси 0,175 H_2+0,825 воздуха с начальной температурой 293 К и при скорости 30 м/сек. Концентрации радикалов H, O, OH и HO_2 согласно этим расчетам имеют в зоне реакции максимумы при различных x. В работах [9] проводилось варьирование ряда констант элементарных стадий химического превращения с тем, чтобы сопоставить их с экспериментальными результатами, полученными в опытах с пористыми горелками. Эти численные эксперименты позволяют судить о степени влияния различных стадий химического превращения на скорость пламени.

§ 4. Простые брутто-схемы многостадийных химических превращенийв пламенах

Скудные сведения о детальной кинетике окисления наиболее употребительных газообразных, жидких и твердых топлив (углеводородных топлив, ракетных горючих смесей, конденсированных взрывчатых веществ, баллиститных и смесевых порохов) — изучать кинетику нелегко из-за чрезвычайно сложного и многочисленного набора элементарных химических актов — приводят к необходимости анализа упрощенных схем химического превращения в пламени. Их можно рассматривать, с одной стороны, как паллиативную меру, к которой приходится прибегать в ожидании прогресса в кинетических исследованиях при горении; с другой стороны, имеющийся опыт по анализу детальных кинетических схем, например при горении метана [5—8, 51, 52], говорит о том, что пользоваться подробными схемами для анализа основных закономерностей распространения пламени (скорости горения, зависимостей от давления, состава смеси и др.) затруднительно. Численные расчеты на электронных вычислительных машинах, к которым приходится прибегать для решения сложной системы уравнений переноса различных компонентов реагирующей смеси, зачастую не дают удобной информации о роли отдельных звеньев процесса. Роль приближенных брутто-схем сложных многостадийных превращений в пламени поэтому чрезвычайно высока; они важны, помимо

всего прочего, для правильной интерпретации результатов численных расчетов.

Какими соображениями следует руководствоваться при выборе приближенной схемы расчета структуры пламени со сложным многостадийным превращением? Прежде всего экспериментальными данными.

При горении углеводородных топлив имеются, например, экспериментальные свидетельства того, что вначале процесс проходит с образованием промежуточного продукта — окиси углерода [56, 58], который затем окисляется до CO_2, что приводит систему к термодинамическому равновесию. При горении смеси сероуглерода с кислородом реакция, в которой образуется атомарный кислород, — промежуточный активный центр, обеспечивающий осуществление других элементарных стадий горения, — протекает с меньшей относительной скоростью и располагается поэтому в завершающей части структуры пламени, воздействуя на другие стадии посредством диффузионного потока атомов кислорода [59]. Эти два примера демонстрируют принципиальную возможность разделения структуры газового пламени на две зоны с различным химическим предназначением.

Экспериментальными исследованиями установлено [60, 61], что при горении конденсированных взрывчатых веществ также можно выделить ряд последовательных зон с различными физическими свойствами — зоны прогрева конденсированного вещества, реакции газификации (диспергирования), «пенистую» или дымогазовую, газовую. Термопарные изменения показывают [62, 63], что распределение температуры вблизи горящей поверхности имеет сложный характер: зоны прогрева, осуществляемого кондуктивной теплопроводностью, сменяются зонами с резкими изломами температурного распределения, соответствующими тепловыделению в узких зонах химических реакций, или же пологими «плато», отвечающими индукционному режиму горения (самовоспламенению горючей смеси, являющейся продуктом предыдущего этапа горения и имеющей достаточно высокую температуру).

Сложная структура горящих конденсированных взрывчатых веществ на основе нитросоединений, по существующим представлениям (см. [64, 65]), связана с многостадийным химизмом процесса: при переходе конденсированного вещества в парогазовую смесь образуются промежуточные продукты превращения (в частности, содержащие NO вместо молекулярного азота, полагающегося по равновесию), которые затем реагируют в газовой среде. При давлениях порядка 20 атм и выше горение доходит до конца, в случае горения при атмосферном давлении реакция останавливается на образовании NO. Для порохов двухстадийное представление процесса горения оправданно для режимов горения при высоких давлениях.

Использование последовательных брутто-стадий химического превращения представляет также значительный интерес при изучении горения газовых горючих смесей, в частности при горении углеводородных горючих.

Другим приемом приближенного представления сложного химического процесса в пламенах является использование двух или нескольких параллельных химических брутто-стадий.

Вообще говоря, наборы последовательных или параллельных химических стадий являются теми элементами, из которых слагается сложное химическое превращение. Так, например, в теории неразветвленных цепных реакций элементарные стадии зарождения активных центров и продолжения цепи можно трактовать как параллельные реакции; при изучении разветвленных цепных реакций с сильным разветвлением стадии разветвления цепи и рекомбинации

активных центров можно рассматривать как последовательные реакции и т. п.

Разумеется, в ряде случаев приближенные схемы многостадийного сложного химического превращения могут тождественно совпадать с действительной кинетикой реакции.

Анализ последовательных и параллельных реакций позволяет провести классификацию различных типов взаимодействия отдельных стадий и получить, таким образом, набор типов структур пламен, к которым на основании имеющихся экспериментальных сведений можно применять приближенные брутто-схемы.

Последовательные химические реакции; режимы «слияния», «управления» и «отрыва»

Пусть последовательное химическое превращение

$$A \rightarrow B \rightarrow C \qquad (4.1)$$

включает две экзотермические стадии: исходное реагирующее вещество A со скоростью

$$W_1 = -\frac{dA}{dt} = k_1 A^{n_1}, \qquad k_1 = k_1^0 e^{-E_1/RT} \qquad (4.2)$$

превращается в промежуточное соединение B, из которого затем в соответствии с кинетическим уравнением

$$W_2 = \frac{dC}{dt} = k_2 B^{n_2}, \qquad k_2 = k_2^0 e^{-E_2/RT} \qquad (4.3)$$

образуется конечный продукт C. Энергии активации обеих стадий предполагаются большими. Помимо расчета скорости распространения фронта пламени и его структуры, нашей задачей будет выявление ведущей стадии превращения A в C, определяющей скорость горения, и выяснение роли взаимодействия различных стадий.

В силу резкой экспоненциальной зависимости скоростей обеих стадий реакции от температуры каждая из них протекает в узкой (как по пространственной координате, так и по температурному интервалу) зоне. В зависимости от соотношения между тепловыми эффектами стадий, энергиями активации, предэкспоненциальными множителями, а также коэффициентами теплопроводности и диффузии, можно представить себе различное относительное расположение зон химических стадий.

Так, если тепловые эффекты и предэкспоненциальные множители обеих стадий являются величинами одного порядка, а активационный барьер первой стадии намного ниже, чем второй ($E_1 \ll E_2$), то следует ожидать, что в пламени сначала будет протекать только первая стадия химического превращения (4. 1) со своим тепловым эффектом Q_1* и с образованием вещества B при температуре, соответствующей полному завершению этой стадии реакции. При этой температуре скорость второй стадии еще очень мала́; реакция образования конечного продукта разовьется только на расстоянии, соответствующем времени предвзрывного разогрева второй реакции, т. е. вторая стадия будет протекать в режиме самовоспламенения (индукционном режиме). Каждая из стадий химического превращения в этом случае автономна: влияние первой на вторую сводится лишь к поставке горючего материала B, концентрация которого не зависит от условий протекания первой стадии, обратное влияние второй стадии на первую вообще отсутствует. В соответ-

* Необходимость указания теплового эффекта ведущей стадии реакции подчеркивалась в работах А. Ф. Беляева и Г. В. Лукашени [66, 67].

ствии с предложенной в работе [68] терминологией этот режим горения можно назвать режимом «отрыва». Скорость распространения пламени в режиме «отрыва» определяется скоростью и тепловым эффектом первой стадии реакции, которую можно назват, ведущей. Ее можно рассчитать по формуле (3. 23) главы 4, в которой за температуру горения следует принять температуру T_{f1}, подсчитанную по тепловому эффекту одной первой стадии:

$$m^2(T_{f1}) = 2\Gamma(n_1+1)k_1^0\left(\frac{\lambda}{c}\right)_{f1}\left(\frac{\lambda}{\rho D_a c}\right)_{f1}^{n_1}\rho_{f1}^{n_1}a_0^{n_1-1}\left[\frac{RT_{f1}^2}{E_1(T_{f1}-T_0)}\right]^{n_1+1}e^{-\frac{E_1}{RT_{f1}}} \qquad (4.4)$$

(нижний индекс у массовой скорости горения указывает на ведущую стадию реакции, индекс $f1$ относится к величинам, взятым при температуре T_{f1}).

При уменьшении энергии активации E_2 период индукции второй стадии реакции будет уменьшаться и, следовательно, сократится расстояние между зонами тепловыделения — возникнет их взаимное влияние.

Если тепловой эффект первой стадии значительно меньше теплового эффекта второй, а энергии активации одного порядка, то возможен режим «управления», когда первая стадия реакции может происходить только за счет тепла, поступающего из зоны тепловыделения второй стадии $B \to C$, которая в данном случае является ведущей; автономное распространение первой стадии невозможно из-за ее малого теплового эффекта. В режиме «управления» первая стадия служит только поставщиком исходного для второй стадии вещества B, а скорость распространения определяется кинетическими характеристиками и тепловым эффектом второй стадии и равна скорости пламени, движущегося по исходному горючему веществу A_2, нагреваемому в реакции до полной термодинамической температуры горения T_{f2}:

$$m_2^2(T_{f2}) = 2\Gamma(n_2+1)k_2^0\left(\frac{\lambda}{c}\right)_{f2}\left(\frac{\lambda}{\rho D_b c}\right)_{f2}^{n_2}\rho_{f2}^{n_2}a_0^{(n_2-1)}\left[\frac{RT_{f2}^2}{E_2(T_{f2}-T_0)}\right]^{(n_2+1)}e^{-\frac{E_2}{RT_{f2}}}. \qquad (4.5)$$

Наконец, можно ожидать, что существует еще один характерный режим — режим «слияния», который возникает, если энергия активации первой стадии больше, чем второй. Тогда все химическое превращение происходит в одной зоне (вторая стадия реакции намного быстрее первой — вещество B сгорает сразу же после своего появления); именно этим режим «слияния» отличается от двух других возможных режимов горения. В режиме «слияния» концентрацию промежуточного продукта можно считать квазистационарной. Из уравнения кинетики для вещества B

$$\frac{dB}{dt} = k_1A^{n_1} - k_2B^{n_2} = 0 \qquad (4.6)$$

находим концентрацию вещества B в зоне реакции

$$B^{n_2} = \frac{k_1}{k_2}A^{n_1}. \qquad (4.7)$$

Скорость образования конечного продукта равна

$$W_2 = \frac{dC}{dt} = k_1A^{n_1}, \qquad (4.8)$$

т. е. определяется кинетикой первой стадии реакции — ее энергией активации, порядком, предэкспоненциальным множителем. Соответственно скорость распространения пламени в режиме «слияния» определяется так же,

как и в режиме «отрыва», кинетическими параметрами первой стадии, но происходящей уже вблизи термодинамической температуры горения:

$$m_1^2(T_{f2}) = 2\Gamma(n_1+1)k_1^0\left(\frac{\lambda}{c}\right)_{f2}\left(\frac{\lambda}{\rho D_a c}\right)_{f2}^{n_1}\rho_{f2}^{n_1}a_0^{n_1-1}\left(\frac{RT_{f2}^2}{E_1(T_{f2}-T_0)}\right)^{(n_1+1)} e^{-\frac{E_1}{RT_{f2}}}. \quad (4.9)$$

Подробное изучение распространения фронта двухстадийной химической реакции в газе было проведено Б. И. Хайкиным, А. К. Филоненко, С. И. Худяевым [68] с помощью численного эксперимента *. Расчеты производились для широкого диапазона изменения параметров системы в предположении о равенстве всех коэффициентов переноса и для первого порядка обеих стадий реакции. Успешный анализ и интерпретация полученных результатов стал возможным благодаря введению в этой работе одностадийных скоростей горения m_{11}, m_{22} и m_{12} (первый индекс указывает на ведущую стадию реакции, второй — на температуру (T_{f1} или T_{f2}), при которой она протекает), соответствующих различным режимам горения и вычисляемых по формулам (4. 4), (4. 5), (4. 9) (в ряде вариантов одностадийные скорости также определялись с помощью численных расчетов).

На рис. 5. 8, *а*, *б*, *в* представлена скорость распространения пламени (кривые *1*) в зависимости от параметров $q=Q_1/(Q_1+Q_2)$, $\delta=E_1/(E_1+E_2)$ и $\Delta=k_1^0/(k_1^0+k_2^0)$, характеризующих отношение тепловых эффектов, энергий активации и предэкспоненциальных множителей различных стадий реакции. Скорость распространения и одностадийные скорости $\tilde{m}_{11}$ (кривые *2*), $\tilde{m}_{12}$ (кривые *3*), $\tilde{m}_{22}$ (кривые *4*) отнесены к характерной массовой скорости $\rho\sqrt{D\,(k_1^0+k_2^0)}/\exp(E_1+E_2)/2RT_{f2}$. Построение указанных зависимостей произведено при $(T_{f2}-T_0)(E_1+E_2)/RT_{f2}^2=10$, $\varepsilon=RT_{f2}/(E_1+E_2)=0{,}09$ и $\delta=0{,}3$, $\Delta=0{,}5$ (рис. 5,8, *а*); $q=0{,}3$, $\Delta=0{,}5$ (рис. 5.8, *б*); $\delta=0{,}5, q=0{,}5$ (рис.5.8, *в*).

Обращает на себя внимание тот факт, что скорость распространения фронта пламени m при любых значениях параметров близка к одной из скоростей m_{11}, m_{12} или m_{22}, т. е. всегда реализуется один из рассмотренных режимов горения — «отрыва», «слияния» или «управления». Небольшие отклонения наблюдаются только при значениях параметров, соответствующих смене режима, когда не соблюдаются условия применимости формулы для скорости распространения пламени (3. 23) главы 4 (см. рис. 5.8, *б* и 5.8, *в*).

Достаточно резкие границы смены различных режимов распространения пламени дают основания для того, чтобы приближенно их определять, приравнивая значения скоростей пламени m_{11}, m_{12} и m_{22}, подсчитанные по формулам (4. 4), (4. 5), (4. 9): равенство $m_{11}=m_{22}$ соответствует переходу между режимами «управления» и «отрыва», а $m_{12}=m_{22}$ между режимами «слияния» и «управления». Переход от режима «отрыва» к режиму «слияния», минуя стадию «управления», невозможен. Эти простые и удобные условия перехода, которые могут, в частности, применяться при любых порядках химических реакций и при резко отличающихся параметрах химических стадий, впервые были предложены в работе [68].

Проиллюстрируем особенности структуры фронта пламени при различных режимах горения [68].

На рис. 5.9—5.11 представлены полученные в результате численных расчетов распределения температуры, концентраций исходного вещества и

* Методика численного решения изложена в работе [69]. В большинстве вариантов использовался метод установления, т. е. производилось интегрирование соответствующей нестационарной задачи вплоть до выхода на стационарный режим горения, в некоторых случаях приближенно решалась стационарная система уравнений.

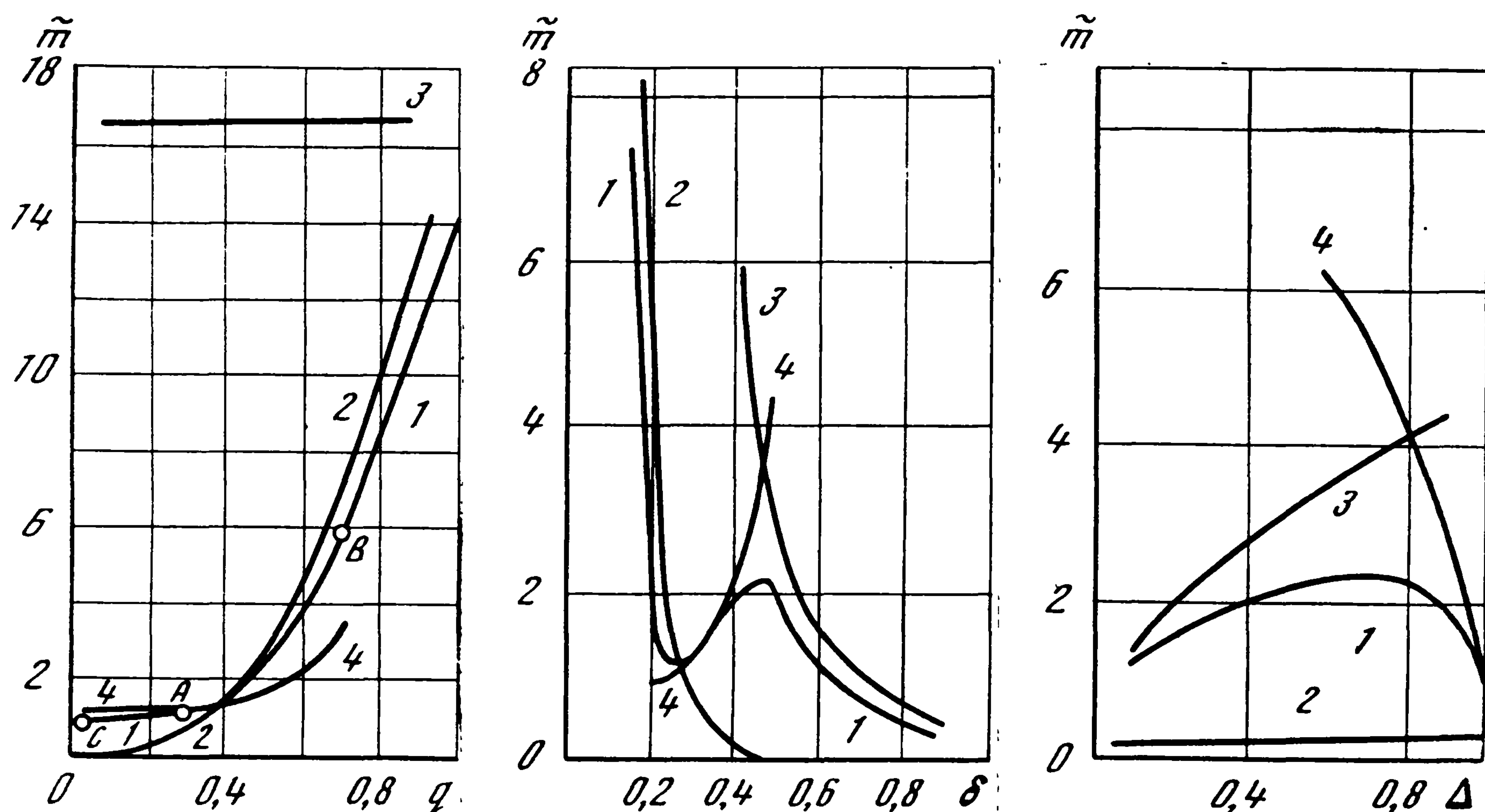


Рис. 5.8, *а*, *б*, *в*

Зависимости скорости распространения пламени (кривые *1*) от соотношения между тепловыми эффектами (*а*), энергиями активации (*б*) и предэкспонентами (*в*) различных стадий последовательной реакции [68]

Кривые *2—4* — одностадийные скорости распространения $\tilde{m}_{11}$, $\tilde{m}_{12}$, $\tilde{m}_{22}$ соответственно

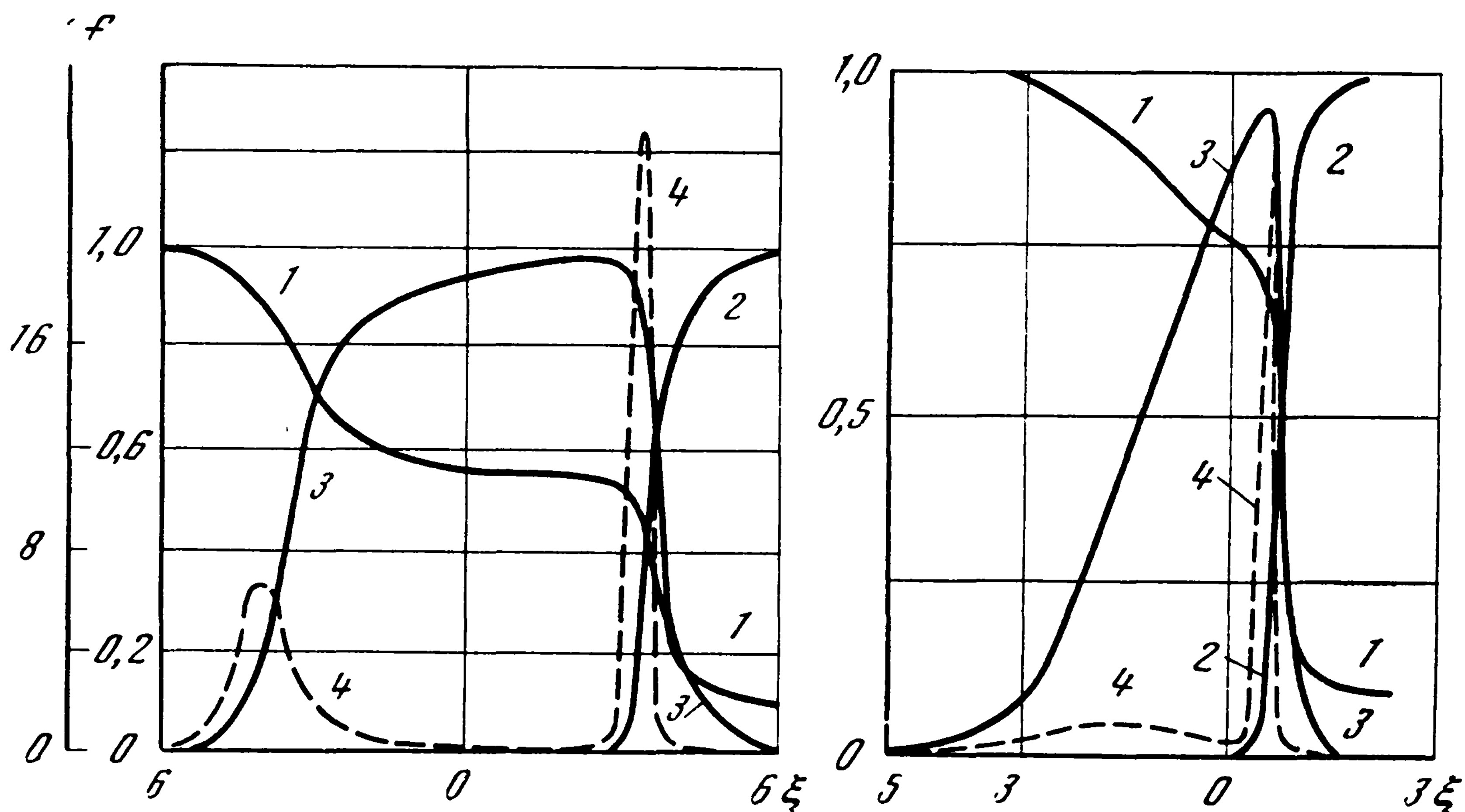
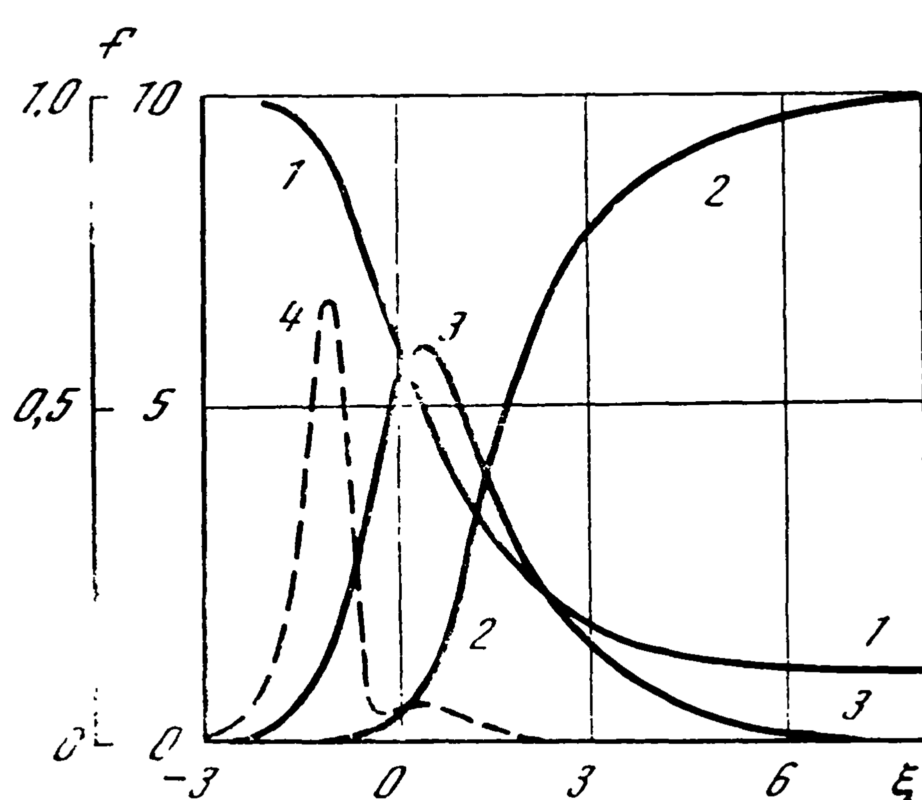


Рис. 5.9, *а*, *б*

Пространственные распределения температуры (кривые *1*), концентраций исходного вещества (*2*) и промежуточного продукта (*3*) и скорости тепловыделения во фронте пламени в режиме «отрыва»
а — $q=0,5$; *б* — $q=0,7$ [68]

промежуточного продукта, а также скорости тепловыделения f вдоль пространственной координаты $\xi = x\sqrt{(k_1^0+k_2^0)/D}\exp(-{}^1/_2\varepsilon)$.

В режиме «отрыва» (рис. 5.9, *а*) с $m=m_{11}$ ($(E_1+E_2)(T_{f2}-T_0)/RT_{f2}^2=10$, $\varepsilon=0,09$, $\delta=0,3$, $q=0,5$, $\Delta=0,5$, $\tilde{m}=2,23$) во фронте пламени имеются две зоны тепловыделения, между которыми температура меняется незначительно. В этой области концентрации исходного и конечного продуктов близки к нулю,



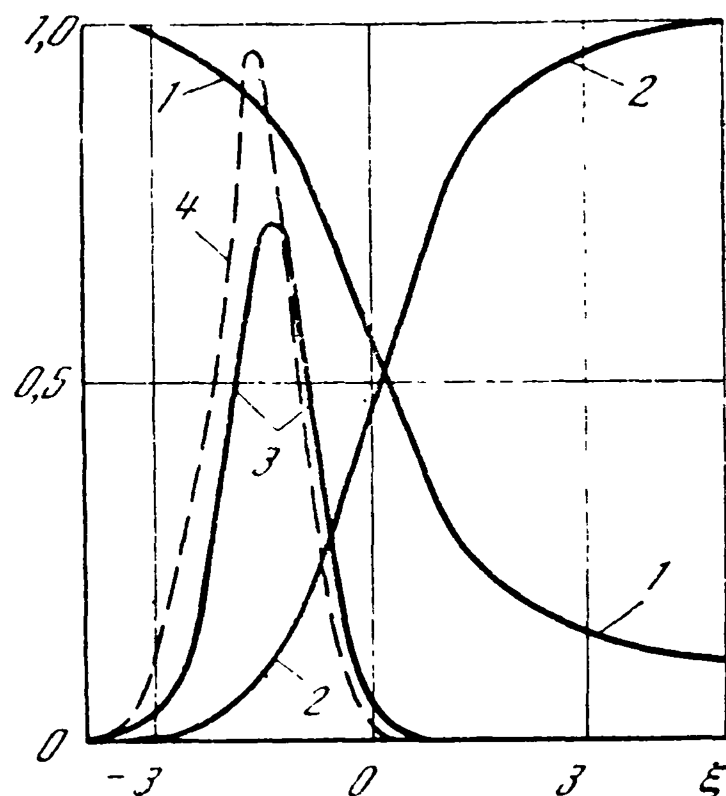


Рис. 5.10

Структура фронта пламени, распространяющегося в режиме «управления» [68]
Обозначения, как на рис. 5.9

Рис. 5.11

Структура фронта пламени в случае «слияния» стадий последовательной реакции [68]
Обозначения, как на рис. 5.9

а концентрация промежуточного продукта соответствует практически полному завершению первой стадии реакции. Вторая стадия протекает в индукционном режиме (в зоне этой реакции можно пренебречь кондуктивным потоком тепла). Так как первая стадия реакции быстрее второй, то максимум скорости тепловыделения в зоне первой реакции больше, чем в зоне второй. Вычисление скорости распространения пламени по формуле (4. 4), которая не учитывает наличие второй стадии реакции, дает значение $\tilde{m}_{11}=2{,}52$, весьма близкое к расчетному значению $\tilde{m}=2{,}23$.

При увеличении теплового эффекта первой стадии реакции скорость распространения пламени, определяемая первой стадией, увеличивается, а период индукции второй стадии и соответственно расстояние между зонами химического превращения уменьшаются, так что температурное плато исчезает — см. рис. 5, 9, *б*, на котором по сравнению с параметрами рис. 5.9, *а* изменено только значение $q=0{,}7$ ($\tilde{m}=5{,}97$). Режим горения, показанный на рис. 5.9, *б*, также можно классифицировать как режим «отрыва», хотя он выражен и менее ярко, чем режим рис. 5.9, *а*. Вычисление по формуле (4. 4) дает значение скорости распространения $\tilde{m}_{11}=6{,}69$. Режимам «отрыва», изображенным на рис. 5.9, соответствуют точки А и В на рис. 5.8, *а*.

В режиме «управления» с $m=m_{22}$, который иллюстрируется на рис. 5.10 ($(E_1+E_2)(T_{f2}-T_0)/RT_{f2}^2=10$, $\varepsilon=0{,}09$, $\delta=0{,}3$, $q=0{,}05$, $\Delta=0{,}5$), максимальное значение скорости тепловыделения находится в зоне протекания второй стадии реакции. Реакция образования промежуточного продукта поддерживается тепловым потоком, поступающим из зоны образования конечного продукта; температурное плато отсутствует. Расчетное значение скорости $\tilde{m}=0{,}7$ хорошо согласуется с величиной $\tilde{m}_{22}=0{,}8$, вычисленной по формуле (4. 5). Режиму рис. 5.10 соответствует точка *C* на рис. 5.8, *а*.

Структуру фронта пламени в режиме «слияния» с $m=m_{12}$ — рис. 5.11 ($(E_1+E_2)(T_{f2}-T_0)/RT_{f2}^2=10$, $\varepsilon=0{,}09$, $\delta=0{,}8$, $q=0{,}3$, $\Delta=0{,}5$) — характери-

зует существование единственной зоны тепловыделения. Согласно расчетам скорость распространения равна $\tilde{m}=0{,}29$, по формуле (4.9) — $\tilde{m}_{12}=0{,}38$. Концентрация промежуточного продукта B очень мала, поскольку скорость второй стадии реакции больше первой.

Обратимся к экспериментальным данным по взаимодействию стадий при последовательной химической реакции во фронте пламени, которые анализировались в работе [68].

Экспериментально режимы отрыва наблюдаются, например, при горении порохов и конденсированных взрывчатых веществ [67, 70—72], а также газовых смесей, содержащих NO_2 [73]. При определенных условиях горение этих веществ происходит с образованием в первой стадии промежуточного соединения NO, которое восстанавливается до N_2 в индукционном режиме протекания второй стадии (иногда, в более мягких условиях, вторая стадия не происходит вовсе). В этом случае характерная ширина пламени по порядку величины равна произведению скорости распространения пламени, которая зависит от давления как $P^{1/2n_1-1}$ (см. (4. 4)), на адиабатический период индукции второй стадии, пропорциональный P^{1-n_2} (см. формулу (2. 50) главы 1); таким образом, $\Delta x \sim P^{1/2n_1-n_2}$. Для нитрогликоля в соответствии с кинетическими данными можно положить $n_1=1$, $n_2=2$ [70, 73], и тогда $\Delta x \sim P^{-1,5}$. Опыты [72] дали близкую зависимость $\Delta x \sim P^{-1,65}$.

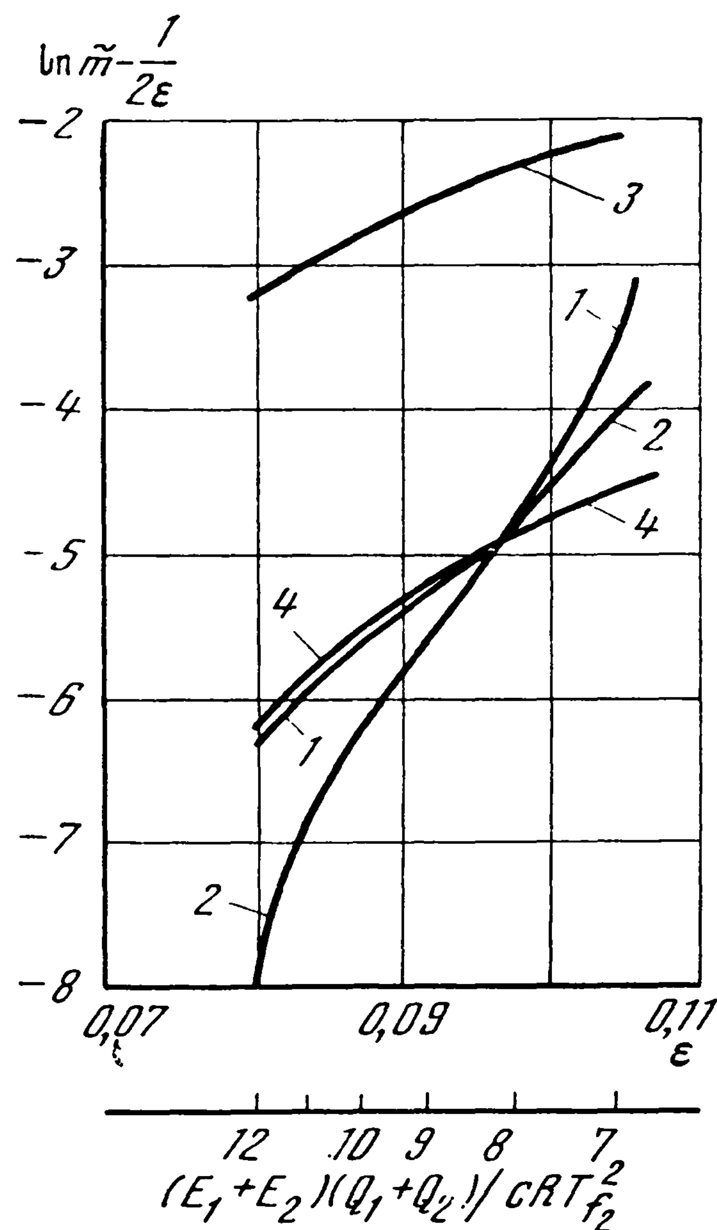


Рис. 5.12

К иллюстрации смены режимов горения при изменении параметров горючей смеси [68]

В стандартных экспериментах по исследованию основных свойств горючих смесей, как правило, измеряют зависимость скорости распространения пламени от начальной температуры горючей смеси и давления. Если процесс горения протекает через последовательные стадии, полученные в экспериментах, температурный коэффициент скорости горения $\alpha = d\ln m/dT_0$ и барический коэффициент $\nu = d\ln m/dP$, при некоторых значениях температуры и давления, соответствующих смене режимов горения, претерпевают резкое изменение. Чтобы проиллюстрировать это, на рис. 5.12 представлено расчетное значение величины $\ln \tilde{m} - (1/2\varepsilon)$ как функция параметров ε и $(E_1+E_2)(T_{f2}-T_{f1})/RT_{f2}^2$ ($\delta=0{,}3$, $q=0{,}3$, $\Delta=0{,}5$), зависящих от начальной температуры. Кривые *1* и *2* соответствуют расчетным значениям величин $\tilde{m}$ и $\tilde{m}_{11}$, кривые *3* и *4* — значениям $\tilde{m}_{11}$ и $\tilde{m}_{22}$, полученным с помощью формул (4. 4) и (4. 5). При увеличении T_0 (увеличении ε и уменьшении параметра $(E_1+E_2)(Q_1+Q_2)/cRT_{f2}^2$) режим «управления» сменяется режимом «отрыва», что приводит к резкому увеличению температурного коэффициента скорости горения, который пропорционален углу наклона кривой *1* к оси абсцисс.

Если скорости первой и второй стадий реакции имеют различную зависимость от давления (одна из стадий представляет собой мономолекулярную реакцию, а вторая — бимолекулярную), то изменение давления также может приводить к смене режима горения и резкому изменению коэффициента ν. Такое же влияние может оказать добавление в горючую смесь малых коли-

честв веществ, оказывающих каталитическое воздействие на ту или иную стадию химического превращения.

Резкое изменение температурного коэффициента скорости горения баллиститного пороха при изменении начальной температуры было установлено опытами А. И. Короткова и О. И. Лейпунского [74]. Объяснение этому важному для внутренней баллистики пороховых ракет экспериментальному факту можно дать на основе изложенных в этом параграфе представлений (см. также работы [75, 76]).

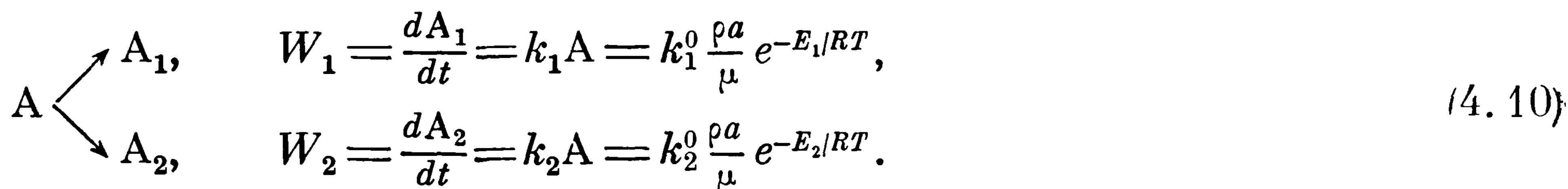
Распространение фронта двухстадийной экзотермической реакции исследовалось также в работах [26, 77—79].

В работе Кормана (H. E. Korman) [77] на основе предположения о существовании температуры зажигания и замены функции тепловыделения постоянной величиной в зоне реакции было получено приближенное решение задачи, а также проведены численные расчеты структуры фронта реакции для ряда параметров системы.

В работах [26, 78, 79] применялся метод сращиваемых асимптотических разложений. В. С. Берманом и Ю. С. Рязанцевым [26] рассматривался случай близких по величине энергий активации, предэкспоненциальных множителей и тепловых эффектов обеих стадий реакции. Асимптотический анализ подтвердил справедливость общих критериев существования того или иного режима горения, полученных в работе [68] и приведенных выше. К сожалению, построить решения при значениях параметров, соответствующих смене режимов горения, и проследить особенности перехода от одного режима к другому с помощью метода сращиваемых асимптотических разложений не удается из-за возникающих математических трудностей. В работе [26] были построены двучленные разложения по малому параметру ε для скорости горения и концентраций реагентов. Экстраполяция двучленных формул для скорости горения в области смены режимов горения достаточно точно описывает поведение истинной зависимости в этих областях. Аналогичное исследование проведено в работах [78, 79]. В [78] анализировался случай, когда первая стадия реакции (4. 1) не сопровождается выделением тепла, а вторая стадия является экзотермической. В работе [79], помимо кинетической схемы (4. 1), рассмотрен также и другой возможный механизм двухстадийной реакции $A \rightarrow B$, $A + B \rightarrow C$, для которого горение происходит только в режиме «слияния».

Параллельные химические реакции в пламени

Рассмотрим теперь систему, в которой протекает химическое превращение другого типа — через параллельные реакции, т. е. из исходного вещества A могут получаться два различных продукта A_1 или A_2. В простейшем случае кинетическая схема может быть представлена в виде



$$A \begin{cases} \nearrow A_1, & W_1 = \frac{dA_1}{dt} = k_1 A = k_1^0 \frac{\rho a}{\mu} e^{-E_1/RT}, \\ \searrow A_2, & W_2 = \frac{dA_2}{dt} = k_2 A = k_2^0 \frac{\rho a}{\mu} e^{-E_2/RT}. \end{cases} \qquad (4.10)$$

Здесь принято, что каждая стадия является необратимой реакцией первого порядка, зависящей только от концентрации вещества A.

Скорость превращения исходного вещества при параллельных реакциях равна сумме скоростей стадий; количества образующихся продуктов реакции A_1 и A_2 пропорциональны скоростям соответствующих стадий реакции. Если, например, $W_1 \gg W_2$, то реакция идет преимущественно по первому каналу со скоростью W_1 и с образованием только продукта A_1; при обратном соотно-

шении между скоростями — по второму каналу со скоростью W_2 и с образованием только продукта A_2.

Таким образом, состав продуктов горения при кинетике (4. 10) может отличаться от термодинамически равновесного — он зависит не только от давления и теплоты горения, но и от условий химического превращения. В зависимости от условий в пламени может достигаться та или иная температура горения. Переход от ложного равновесия, к которому приводит рассматриваемая схема, к термодинамически равновесному состоянию продуктов горения может осуществляться, например, в последующей медленной стадии химического превращения, либо прямым превращением $A_1 \rightleftarrows A_2$, либо — если предположить исходные реакции обратимыми — через A: $A_1 \rightleftarrows A \rightleftarrows A_2$.

Чтобы выяснить, какая из стадий является ведущей во фронте пламени, распространяющемся по веществу A, и чему равна его скорость, необходимо сравнить уже не скорости отдельных стадий, а соответствующие скорости одностадийных фронтов горения

$$m^2(T_{f1}) = 2k_1^0\left(\frac{\lambda}{c}\right)_{f1}\left(\frac{\lambda}{\rho Dc}\right)_{f1}\rho_{f1}\left[\frac{RT_{f1}^2}{E_1(T_{f1}-T_0)}\right]^2 e^{-\frac{E_1}{RT_{f1}}}, \tag{4. 11}$$

$$m^2(T_{f2}) = 2k_2^0\left(\frac{\lambda}{c}\right)_{f2}\left(\frac{\lambda}{\rho Dc}\right)_{f2}\rho_{f2}\left[\frac{RT_{f2}^2}{E_2(T_{f2}-T_0)}\right]^2 e^{-\frac{E_2}{RT_{f2}}}, \tag{4. 12}$$

которые учитывают также тепловыделение в каждой стадии и различие в коэффициентах переноса. Здесь $T_{f1}=T_0+(a_0Q_1/\mu c)$ и $T_{f2}=T_0+(a_0Q_2/\mu c)$ — адиабатические температуры горения первой и второй стадий соответственно. Формулы (4. 11) и (4. 12) применимы только для реакций, идущих с большим тепловым эффектом и большой энергией активации, что и предполагается для обеих стадий реакции (4. 10). Ясно, что, если предэкспоненциальные множители и тепловые эффекты обеих стадий являются величинами одного порядка и энергии активации примерно одинаковы, то скорость пламени будет близка к наибольшей из скоростей $m\ (T_{f1})$ или $m\ (T_{f2})$ и только при слабо отличающихся теплофизических и кинетических параметрах обеих стадий, когда $m\ (T_{f1}) \approx m\ (T_{f2})$, реакция в волне горения будет идти по обоим каналам, взаимодействие стадий окажет существенное влияние на скорость и структуру фронта пламени. Иная ситуация может возникнуть в случае, когда кинетические параметры и тепловые эффекты обеих стадий сильно разнятся по величине. Если, например, одна из стадий очень быстрая, но протекает с малым тепловыделением, то вторая сильно экзотермическая стадия без механизма, ведущего к полному равновесию, не сможет развиться, хотя она могла бы привести к большей скорости распространения в силу большого теплового эффекта.

В общем случае из закона сохранения энергии следует, что конечная температура выражается через концентрации продуктов горения следующим образом:

$$T_f = T_0 + \frac{Q_1}{c}\frac{a_{1f}}{\mu_1} + \frac{Q_2}{c}\frac{a_{2f}}{\mu_2}. \tag{4. 13}$$

Связь конечных концентраций продуктов реакции

$$\frac{a_{1f}}{\mu_1} + \frac{a_{2f}}{\mu_2} = \frac{a_0}{\mu} \tag{4. 14}$$

следует из условия сохранения вещества, которое в случае одинаковых коэффициентов диффузии ($D=D_1=D_2$) имеет наиболее простой вид

$$\frac{a}{\mu}+\frac{a_1}{\mu_1}+\frac{a_2}{\mu_2}=\frac{a_0}{\mu}. \qquad (4.15)$$

К сожалению, численные расчеты, подобные тем, что проведены для последовательных реакций в работе [68], для параллельных реакций отсутствуют. Однако из физических соображений следует ожидать, что если $k_1 \gg k_2$, то реакция идет по первому каналу — $a_{2f}=0$, $a_{1f}=\mu_1 a_0/\mu$, $T_f=T_{f1}$ и скорость распространения фронта реакции равна одностадийной скорости $m(T_{f1})$ — см. (4. 11). В случае $k_1 \ll k_2$ процесс определяет вторая стадия — $a_{1f}=0$, $a_{2f}=\mu_2 a_0/\mu$, $T_f=T_{f2}$, а скорость пламени равна одностадийной скорости $m(T_{f2})$ — см. (4. 12). Заметим, что для аррениусовской кинетики неравенства $k_1 \gg k_2$ и $k_1 \ll k_2$ при одинаковых по порядку величины предэкспоненциальных множителях сводятся к неравенствам $E_1 > E_2$ и $E_1 < E_2$ соответственно; наибольшее взаимодействие цепей должно наблюдаться при равных энергиях активации.

Рассмотрим особо случай $E_1=E_2=E$ (соотношение между k_1^0 и k_2^0 может быть любым). Тогда скорость потребления исходного вещества определяется суммарным предэкспоненциальным множителем:

$$-\frac{dA}{dt}=k_1 A+k_2 A=(k_1^0+k_2^0)\,e^{-E/RT}A. \qquad (4.16)$$

Скорости образования продуктов реакции относятся как предэкспоненциальные множители отдельных стадий

$$\frac{dA_1}{dt}:\frac{dA_2}{dt}=k_1^0:k_2^0; \qquad (4.17)$$

следовательно, в таком же соотношении находятся и концентрации конечных продуктов реакции

$$\frac{a_{1f}}{\mu_1}:\frac{a_{2f}}{\mu_2}=k_1^0:k_2^0. \qquad (4.18)$$

Подставляя (4. 18) в (4. 13) с учетом (4. 14), определим конечную температуру

$$T_f=T_0+\frac{Q_1}{c}\frac{a_0}{\mu}\frac{k_1^0}{k_1^0+k_2^0}+\frac{Q_2}{c}\frac{a_0}{\mu}\frac{k_2^0}{k_1^0+k_2^0}, \qquad (4.19)$$

до которой нагревается смесь в результате тепловыделения в каждой из стадий реакции.

Массовая скорость распространения пламени определяется по формуле (3. 23) главы 4, в которую нужно в соответствии с (4. 16) подставить суммарный предэкспоненциальный множитель и температуру T_f из (4. 19):

$$m^2=2\,(k_1^0+k_2^0)\frac{\lambda_f}{c}\left(\frac{\lambda}{\rho Dc}\right)_f\rho_f\left[\frac{RT_f}{E\,(T_f-T_0)}\right]^2 e^{-E/RT_f}. \qquad (4.20)$$

Задача о распространении пламени в газе при протекании в газе параллельных реакций рассматривалась в работе [28] методом сращиваемых асимптотических разложений. Анализировался случай одинаковых по порядку величины предэкспонентов, тепловых эффектов и энергий активации обеих стадий. В нулевом приближении по параметру $\varepsilon=RT_f/(E_1+E_2)$ были полу-

чены формулы (4. 20) (при $E_1=E_2$), (4. 11) (при $E_1 < E_2$) и (4. 12) (при $E_1 > E_2$). В работе [28] был установлен также следующий член разложения по ε. Оказалось, что и в этом приближении выражение для массовой скорости горения совпадает с соответствующей одностадийной скоростью. Влияние другой стадии проявляется только через конечную температуру, которая на величину порядка $\exp(E_1-E_2)/RT_f$ отличается от температуры T_{f1} (для случая $E_1 < E_2$) или T_{f2} ($E_1 > E_2$), т. е. наибольшее взаимодействие стадий, как и следует ожидать, наблюдается при близких по величине энергиях активации. Отметим, что поскольку вопрос о сходимости рядов в асимптотических представлениях решений остается еще не исследованным (чаще всего ряды расходятся и, чтобы пользоваться ими, надо ограничиться каким-то приближением), то применение двучленных разложений для расчета скорости горения и температуры продуктов, особенно при $E_1 \approx E_2$, когда проявляется взаимное влияние стадий, должно быть аргументировано детальным сравнением с результатами численных расчетов.

§ 5. Холодные (изотермические) пламена

Холодные пламена следует отнести к экзотическим явлениям; в обычных условиях они не встречаются, и, чтобы их наблюдать и исследовать, необходимо известное искусство экспериментаторов.

Холодные пламена могут возникать в различных горючих смесях. В работах М. Б. Неймана и сотрудников (см. [80]) исследовались холодные пламена в смесях углеводородов с воздухом. В определенных условиях реакция оканчивалась образованием альдегидов и перекисей, причем количество выделившегося тепла составляло незначительную долю теплоты реакции полного окисления (см. также работы [81—86] по изучению холодных пламен низкотемпературного окисления различных углеводородов, выполненные в последние годы). В. Г. Федотов и А. М. Чайкин [87] наблюдали холодное пламя реакции фтора с водородом. В работе В. В. Азатяна с сотрудниками [88] исследовалось изотермическое распространение пламени треххлористого азота.

Остановимся более подробно на работе В. Г. Воронкова и Н. Н. Семенова [89], в которой впервые было экспериментально доказано существование холодного пламени окисления сероуглерода и заложены основы теории этого явления. В исследуемой смеси было 0,03% сероуглерода, так что адиабатический разогрев в результате полного сгорания сероуглерода составлял не более 15 градусов, а интенсивность свечения пламени была тем не менее достаточна для визуального наблюдения. В опытах было видно, как по трубе распространялась бледно-голубая светящаяся зона, скорость ее перемещения составляла 2—40 см/сек. Опыты показали, что холодное пламя в CS_2-O_2 может распространяться по трубе, если температура зоны пламени и температура поверхности трубки на несколько десятков градусов ниже, чем температура спонтанного воспламенения в этой трубке той же самой смеси. Таким образом, все состояния смеси в холодном пламени — начальное, промежуточные и конечное — лежат вне полуострова цепного самовоспламенения (см. рис. 1.34). Пределы распространения пламени в работе [89] измерялись путем постановки ряда опытов с последовательным изменением давления при постоянной температуре, либо с последовательным изменением температуры при постоянном давлении. Интенсивность свечения

пламени уменьшалась при низких давлениях и вблизи пределов распространения.

Равенство температур зоны горения и окружающей среды — принципиальное отличие холодного пламени от «горячего», при распространении которого температура в зоне горения на 1000—1500° превышает температуру стенок трубки. Отсутствие сколько-нибудь значительного градиента температуры при распространении холодных пламен свидетельствует об ином механизме его распространения, основанном на диффузии активных центров из зоны реакции в исходную смесь. В то же время кинетическая схема реакции должна быть более сложной, чем в случае цепной разветвленной реакции, которая не может обеспечить распространение пламени в изотермических условиях при значениях параметров системы, лежащих вне полуострова самовоспламенения. Соответственно теория распространения холодного пламени должна быть более сложной, чем теория А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова [90].

В § 4 первой главы на простейшем примере автокаталитической цепной реакции с положительным квадратичным взаимодействием цепей было проиллюстрировано явление распространения изотермического (холодного) пламени. Было получено решение для плоской стационарно распространяющейся волны реакции, найдена ее скорость. В этом параграфе мы более подробно ознакомимся с особенностями изотермических пламен.

В последнее время интерес к холодным пламенам возрастает в связи с открывающимися возможностями избирательного воздействия различных физических полей, например электрических [91], на отдельные акты химического превращения. Кроме того, неравновесное распределение энергии в холодных пламенах по степеням свободы молекул, являющихся промежуточными и конечными продуктами реакции, позволяет получать от пламени когерентное излучение — конструировать химические лазеры на горении [92—94]. При этом низкая температура газа способствует созданию инверсной заселенности уровней. Интересен и математический аспект задачи о холодном пламени. Из-за иного характера химического процесса к нему неприменима теория теплового распространения пламени. В общем случае задача об изотермическом пламени, как правило, сводится к неклассической (сингулярной) задаче для системы дифференциальных уравнений второго порядка на собственное значение не только для скорости пламени, но и для концентрации продукта реакции.

Дальнейшее изложение построено следующим образом. Сначала исследуются свойства изотермического пламени с простой, но достаточно общей кинетической схемой. Затем приводится ряд общих результатов теории изотермических пламен в многокомпонентной смеси газов и в заключение — данные экспериментов и численных расчетов скорости и пределов распространения холодного пламени окисления сероуглерода. Читателю, мало знакомому с излагаемым вопросом, целесообразно предварительно изучить соответствующий раздел § 4 главы 1.

Простейшая модель изотермического пламени

Рассмотрим изотермическое пламя, в котором химическое превращение происходит по следующей приближенной схеме, предложенной применительно к горению сероуглерода в работе [89]. Пусть активный центр R_1, вступая в реакцию с находящимся в избытке исходным веществом A_1, порождает новый активный центр R_2 и промежуточный продукт B:



$$R_1 + A_1 \to B + R_2 \quad (k_1). \qquad (5.1)$$

Активный центр R_2 взаимодействует с другим исходным веществом по реакции продолжения цепи



$$R_2 + A_2 \to R_1 + \ldots \quad (k_2). \tag{5.2}$$

Промежуточный продукт B потребляется в реакции между двумя молекулами B, в которой наряду с конечным продуктом образуется один из активных центров основной цепи



$$B + B \to R_1 + \ldots \quad (k_3). \tag{5.3}$$

Эта реакция приводит к разветвлению — положительному квадратичному взаимодействию цепей: суммирование удвоенной реакции (5.1) с реакцией (5.3) показывает, что происходит образование трех активных центров вместо двух, вступающих в реакцию. Кроме того, вещество B реагирует с исходным веществом A_1 с образованием конечного продукта



$$B + A_1 \to \ldots \quad (k_4'). \tag{5.4}$$

Предполагается, что концентрация R_2 намного больше концентрации другого активного центра R_1. Поэтому основной обрыв цепей происходит вследствие гибели активного центра R_2 в объеме при его реакции с исходным веществом A_1



$$R_2 + A_1 + M \to \text{обрыв} \quad (k_5) \tag{5.5}$$

и на поверхности сосуда в результате гетерогенной реакции на стенке



$$R_2 + \text{стенка} \to \text{обрыв} \quad (k_6). \tag{5.6}$$

Полная система уравнений диффузии реагирующих веществ A_2, R_1, R_2, B с учетом их образования и потребления в химических реакциях (5.1) — (5.6) может быть сведена к одному уравнению диффузии для вещества B

$$D\frac{d^2b}{dx^2} - u_n\frac{db}{dx} = k_4 b - fb^2(a_{20} - b) \qquad \left(f = \frac{k_2k_3}{k}\right) \tag{5.7}$$

с граничными условиями

$$x = -\infty, \qquad b = 0; \qquad x = +\infty, \qquad b = b_f = a_{20}\frac{1 + \sqrt{1 - 4k_4/fa_{20}^2}}{2}, \tag{5.8}$$

где конечная концентрация b_f определяется из условия химического равновесия в продуктах горения и является устойчивой стационарной точкой уравнения

$$\frac{db}{dt} = fb^2(a_{20} - b) - k_4 b, \tag{5.9}$$

D — коэффициент диффузии, a_{20} — начальная концентрация вещества A_2, $k_4 = k_4' a_1 = \text{const}$ (вещество A_1 взято в избытке), $k = k_5 a_1 m + k_6$ (m — концентрация частиц M).

Приведение задачи к (5.7), (5.8) возможно при выполнении следующих предположений: а) равенство коэффициентов диффузии всех реагентов. б) квазистационарность концентраций активных центров R_1 и R_2, в) малая скорость реакций обрыва цепей (5.4) и (5.6) по сравнению со скоростью реакции продолжения цепи (5.2), г) большое время жизни продукта B и малая скорость взаимодействия его молекул между собой.

Задача (5.7), (5.8) уже решалась в § 4 главы 1 (см. формулы (4.62)— (4.69)), где была показана возможность распространения цепного пламени

за счет диффузии промежуточного продукта, осуществляющего разветвление цепи. Скорость пламени оказывается равной

$$u_n = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{Df}{2}}\,a_{20}\left(3\sqrt{1-4\frac{k_4}{fa_{20}^2}}-1\right). \tag{5.10}$$

Отметим некоторые свойства решения задачи (5.7), (5.8).

С помощью введения переменных $v=b/b_f$, $\xi=x\sqrt{D/k_4}$, $V=u_n\sqrt{k_4D}$ она сводится к хорошо исследованной задаче (4.31) (или (4.32)) главы 4 с функцией источника $F(v)=v\,[1-v\,(a_{20}-vb_f)(fb_f/k_4)]$, которая удовлетворяет условиям (4.35) главы 4. Для этой задачи Я. И. Канель [95] доказал теорему о существовании единственного решения, которое для весьма широкого класса начальных условий является притягивающим: асимптотикой решения соответствующей задачи Коши при $t\to\infty$ служит волна химической реакции, распространяющаяся с постоянной скоростью V. Это означает также, что решение типа волны является устойчивым. Устойчивый характер решения подтверждается и экспериментальными наблюдениями [89], которые показывают, что установившаяся скорость распространения пламени и его структура не зависят от способа его инициирования.

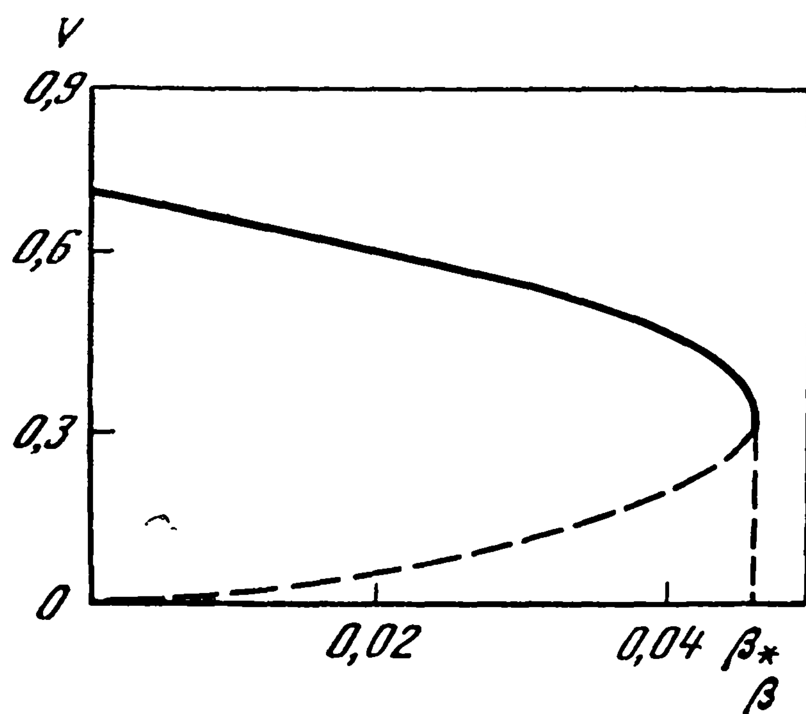


Рис. 5.13

Зависимость скорости распространения пламени от параметра β [96]

Пунктирная часть кривой отвечает неустойчивому решению

На опыте отмечено, что срыв стационарного режима распространения пламени происходит при конечной скорости его распространения. В рамках приведенной однокомпонентной модели пламени этот факт объяснить не удается. В самом деле, на пределе распространения, при $k_4/fa_{20}^2=2/9$ из формулы (5.10) следует $u_n=0$. Однако исходная постановка задачи (без упрощений а)—г)) допускает возможность ненулевых значений скорости распространения холодного пламени на пределе, что было доказано в работе [96].

Детальные численные расчеты, проведенные Б. В. Новожиловым и В. С. Посвянским [96], подтверждают этот вывод и свидетельствуют о том, что кинетическая схема (5.1)—(5.6) является хорошим приближением для описания механизма реакций, происходящих в пламени окисления сероуглерода. Численные расчеты показали, что при большом отношении констант гибели радикала и квадратичного взаимодействия ($k/k_3a_{20}\geqslant 36$) решение полной системы уравнений отличается меньше, чем на 10%, от решения системы уравнений, при получении которой использовался метод квазистационарных концентраций. Эта «укороченная» система уравнений содержит единственный параметр $\beta=kk_4/k_2k_3a_{20}^2$, от которого зависит решение. В [96] были получены критическое значение $\beta_*=0{,}0461$ и отвечающая ему предельная скорость распространения пламени, отличная от нуля (см. рис. 5.13). При $\beta<\beta_*$ существуют два стационарных решения.

Отметим, что подобная задача также решалась Сполдингом [97] в связи с исследованием пределов теплового распространения пламени (см. раздел § 4 главы 1, в котором подробно обсуждается вопрос о пределах). Аппрокси-

мация температурной зависимости скорости химической реакции и скорости теплоотвода степенными функциями приводила к системе уравнений того же вида. В этой работе было доказано существование критической величины теплоотвода (параметра β_*), выше которого распространение пламени невозможно. При $\beta < \beta_*$ в полном соответствии с результатами работы [98] было установлено существование двух решений — стационарных волн горения: устойчивого, отвечающего большей скорости, и неустойчивого с меньшей скоростью распространения.

Расчеты, проведенные в работе [96], выявили интересную особенность изотермического пламени — отсутствие полного выгорания горючего компонента, проникновение горючего через пламя в зону продуктов горения. Возникает вопрос, нельзя ли после прохождения волны горения еще раз поджечь смесь и тем самым вызвать распространение второй волны? После прохождения первой волны остается конечная концентрация исходного вещества $a_2(+\infty) = a_{2f}$, которую нужно принять за исходную для второй волны. Поскольку $\beta \sim a_{20}^{-2}$, то прохождение вторичной волны возможно, если $\beta a_{20}^2/a_{2f}^2 < \beta_*$. Расчеты показали, что для высокоскоростного режима недогорание мало, т. е. по недогоревшему материалу пламя распространяться не может. При переходе на нижнюю ветвь кривой $V(\beta)$ значение a_{2f}/a_{20} возрастает, и при достаточно малом β приведенное выше неравенство начинает выполняться. Поэтому при достаточно малом β недогорание после распространения медленной волны может оказаться настолько значительным, что по оставшемуся горючему материалу может пройти вторая медленная волна горения. При этом следует отметить, что, вообще говоря, медленная волна не может существовать из-за своей неустойчивости; всегда имеющиеся в реальной системе малые возмущения в ней будут нарастать и приведут либо к срыву режима горения — потуханию, либо к установлению другого, устойчивого высокоскоростного режима. Однако если развитие неустойчивости происходит медленно, как это бывает вблизи границы устойчивости, отделяющей устойчивые и неустойчивые режимы горения, то в опытах с достаточно короткими трубками, в которых неустойчивость не успеет развиться, может наблюдаться волна горения с характеристиками, близкими к характеристикам «медленного» решения.

Необходимые условия существования изотермического пламени в многокомпонентной смеси газов

Рассмотрим некоторые общие свойства системы дифференциальных уравнений, описывающих стационарное распространение изотермического пламени в многокомпонентной смеси газов. Пусть во фронте протекает цепное изотермическое химическое превращение исходных веществ $A_1, \ldots, A_m$ с участием активных центров $R_1, \ldots, R_n$ посредством s элементарных стадий типа

$$\sum_{i=1}^{m} \nu_{ji} A_i + \sum_{i=1}^{n} \chi_{ji} R_i \rightarrow \sum_{i=1}^{m} \nu'_{ji} A'_i + \sum_{i=1}^{n} \chi'_{ji} R_i + A' \quad (j = 1, \ldots, s). \tag{5.11}$$

Здесь ν_{ji}, χ_{ji}, ν'_{ji}, χ'_{ji} — стехиометрические коэффициенты (целые числа), через A' обозначены конечные продукты, не участвующие в реакции. Запишем в общем виде скорость j-й стадии реакции

$$W_j = k_j \prod_{i=1}^{m} a_i^{\nu_{ji}} \prod_{i=1}^{n} r_i^{\chi_{ji}}, \tag{5.12}$$

где k_j — константа скорости. Для более сжатой формы изложения введем формальное обозначение — «вектор» текущих концентраций $\vec{v}(t)$ с компо-

нентами $v_k(t)=a_k(t), k=1, \ldots, m$ и $v_k(t)=r_k(t)$, $k=m+1, \ldots, m+n$. Тогда систему уравнений, описывающих распространение изотермического пламени, можно записать в виде «векторного» уравнения

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}=D\frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial x^2}+\mathbf{F}(\mathbf{v}), \tag{5.13}$$

где D — диагональная матрица коэффициентов диффузии,

$$\mathbf{F}(\mathbf{v})=\{F_1(\mathbf{v}), \ldots, F_{m+n}(\mathbf{v})\}\left(F_k=\sum_{j=1}^{8}\gamma_{jk}W_j,\ \gamma_{jk}=\nu'_{jk}-\nu_{jk}\,(k=1,\ldots,m),\right.$$

$$\left.\gamma_{jk}=\chi'_{jk}-\chi_{jk}\,(k=m+1,\ \ldots,\ m+n)\right)$$

— вектор-функция скоростей отдельных стадий реакции.

Большой интерес представляет вопрос об асимптотике задачи Коши для системы уравнений (5.13) при $t\to\infty$ — выходит ли решение на режим распространяющейся с постоянной скоростью волны или нет; он до настоящего времени остается открытым. Из общих физических соображений следует ожидать, что выход на режим волны горения с постоянной скоростью распространения может происходить не при любых начальных распределениях— существует критический очаг инициирования пламени. На это указывают и результаты работ [90, 95], в которых асимптотика решений задачи Коши исследовалась для одного уравнения.

Допустим, что существует решение, отвечающее распространяющейся с постоянной скоростью волне горения. Переходя в систему координат $x'=x+u_nt$, связанную с волной, движущейся в сторону отрицательных x, убедимся, что это решение удовлетворяет краевой задаче (штрих у x опускаем)

$$\begin{gathered}D\frac{d^2\mathbf{v}}{dx^2}-u_n\frac{d\mathbf{v}}{dx}+\mathbf{F}(\mathbf{v})=0;\\ x=-\infty,\qquad \mathbf{v}=\mathbf{v}_0;\qquad x=+\infty,\qquad \mathbf{v}=\mathbf{v}_f,\end{gathered} \tag{5.14}$$

где $\mathbf{v}_0$ и $\mathbf{v}_f$ — векторы начальных и конечных концентраций.

Из тех же соображений, что и в тепловой теории распространения пламени, необходимым условием существования решения задачи (5.14) является строгое обращение в нуль функции $F(\mathbf{v})$ в исходной горючей смеси: $F(\mathbf{v}_0)=0$. В противном случае решение, простирающееся до $x=-\infty$, не существует по очевидным причинам. Это условие накладывает определенные ограничения на кинетическую схему (5.11): в ней должны отсутствовать реакции зарождения, т. е. в каждом уравнении системы (5.11) хотя бы один из коэффициентов χ_{ij} должен быть не равен нулю — все реакции исходных веществ должны протекать только при участии промежуточных веществ.

Поскольку холодные пламена наблюдаются только в сильно разбавленных смесях, то будем считать концентрацию одного из исходных веществ, например A_1, малой по сравнению с концентрациями других исходных веществ ($v_{10}\ll v_{k0}$, $k=2, \ldots, m$), которые можно считать постоянными. Поэтому в дальнейшем будем считать, что система (5.14) содержит $n+1$ уравнение относительно неизвестных v_k ($k=0, 1, \ldots, n$), где $v_0=a_1/a_{10}$, $v_1=r_{m+1}/a_{10}, \ldots, v_n=r_{m+n}/a_{10}$ (все концентрации отнесены к исходной концентрации недостающего горючего вещества).

Рассмотрим некоторые свойства функции $\mathbf{F}(\mathbf{v})$ в уравнении (5.14), обусловленные наличием полуострова воспламенения. В системе соответствующих кинетических уравнений

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt}=\mathbf{F}(\mathbf{v})+\mathbf{W}_0 \tag{5.15}$$

первый член в правой части — присутствующая в уравнении теории холодного пламени (5.14) вектор-функция, в которой концентрации равны соответствующим значениям при развитии самовоспламенения из исходного состояния горючей смеси (а не в зоне реакции холодного пламени!), $\mathbf{W}_0$ — вектор-функция реакций зарождения цепей, зависящая только от концентрации исходных веществ.

Задача Коши, соответствующая (5.15) ($v_0(0)=1$, $v_k(0)=0$, $k=1, \ldots, n$) имеет единственное решение. При отсутствии самовоспламенения концентрации промежуточных продуктов достигают своих квазистационарных значений. Это означает, что существует положительное решение системы уравнений

$$\mathbf{F}(v_1, \ldots, v_n)=-\mathbf{W}_0, \tag{5.16}$$

в которой значение функции $\mathbf{F}$ берется при любом фиксированном значении концентрации вещества v_0, находящегося в недостатке. Таким образом, при любом значении $v_0(t)<1$ из уравнений (5.16) находятся значения остальных концентраций.

Вблизи пределов цепного воспламенения можно рассматривать линеаризованную относительно $v_1, \ldots, v_n$ систему уравнений (5.15) с матрицей $G=\{G_{ik}\}$, которая входит в уравнение

$$\mathbf{F}=G\mathbf{v}. \tag{5.17}$$

Линейная система также получается в случае отсутствия реакций второго и более высокого порядка по промежуточным продуктам.

Далее ограничимся рассмотрением таких горючих смесей, в которых скорости реакций образования (но не уничтожения!) вещества v_k не зависят от его концентрации, т. е. в k-е уравнение систем (5.14) и (5.15) все члены, не содержащие v_k, входят со знаком плюс, а содержащие v_k — со знаком минус. Таким свойством обладает, например, рассмотренная в предыдущем разделе кинетическая схема (5.1)—(5.6). В силу этого условия элементы матрицы G обладают следующими свойствами:

$$G_{ik}\geqslant 0 \quad (i\neq k), \qquad G_{ii}<0. \tag{5.18}$$

Согласно известной теореме линейной алгебры [99, 100], устанавливающей свойства матриц с неотрицательными недиагональными элементами, система линейных неравенств $G\mathbf{v}<0$, $G_{ik}\geqslant 0$ $(i\neq k)$, $G_{ii}<0$ имеет положительное решение тогда и только тогда, когда все собственные значения матрицы G находятся в левой полуплоскости

$$\operatorname{Re}\lambda(G)<0. \tag{5.19}$$

Таким образом, условие существования положительного решения системы уравнений (5.16) эквивалентно условию (5.19), которое и определяет область самовоспламенения в случае, когда рассматриваются линейные относительно промежуточных продуктов процессы гибели и разветвления цепей. Если условие (5.19) выполнено, то исходная смесь находится вне полуострова самовоспламенения. Поскольку коэффициенты системы (5.14)

являются функциями давления и температуры, то на плоскости (T, P) неравенство $\operatorname{Re} \lambda (G) < 0$ выделяет некоторую область, обычно имеющую вид полуострова самовоспламенения. Границей этой области является кривая, на которой хотя бы одно из собственных значений матрицы G обращается в нуль.

В § 4 первой главы было показано, что распространение пламени в однокомпонентной смеси, в которой отсутствует реакция зарождения и которая находится вне полуострова воспламенения, возможно только за счет положительного взаимодействия цепей*. В работе [101] это утверждение обобщено на случай многокомпонентной смеси для довольно широкого класса химических реакций. Именно, показано, что если при выполнении условий $\mathbf{F}(\mathbf{v}_0)=0$ и $\operatorname{Re} \lambda (G) < 0$ в каждой реакции участвует лишь одно промежуточное вещество (среди коэффициентов χ_{ij} один равен единице, а остальные равны нулю), то задача (5.14) не имеет решения.

Таким образом, имеются два необходимых условия существования изотермического пламени в горючей многокомпонентной смеси газов: условие отсутствия реакций зарождения в исходной горючей смеси и условие наличия взаимодействия цепей.

Ряд других общих свойств системы дифференциальных уравнений, описывающих распространение волны изотермической цепной реакции, получен в работе [101]. В частности, в этой работе показано, что решение задачи (5.14), как и аналогичной задачи тепловой теории распространения пламени, может быть сведено к определению решения, проходящего из одной особой точки системы в другую, причем характер особой точки целиком определяется кинетикой химической реакции и не зависит от диффузионных членов уравнений.

Численные расчеты скорости распространения холодного пламени в смеси CS_2—O_2, критические условия распространения, сравнение с экспериментом

Реакция горения сероуглерода в кислороде широко использовалась для численных расчетов явления распространения холодного пламени. В этом разделе мы приведем результаты некоторых из них, выполненных в последнее время [96, 101].

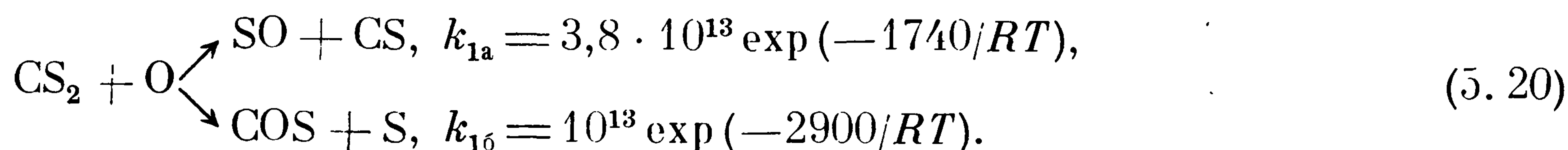
Полная кинетическая схема окисления сероуглерода достаточно сложна. В обзоре В. Н. Кондратьева [102] приведено более тридцати входящих в нее элементарных актов**. Основными активными центрами, осуществляющими продолжение, разветвление и взаимодействие цепей, являются радикалы S, O, CS и SO.

В бедных смесях можно пренебречь реакциями этих радикалов с продуктами окисления, концентрации которых малы, и реакциями квадратичного обрыва цепей. Не следует учитывать также реакции зарождения цепей, отсутствие которых является необходимым условием существования холодного пламени. В этих условиях из всех возможных реакций продолжения и разветвления цепи в работе [101] выделены следующие (размерность констант — $сек^{-1}$, $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$, $см^6 \cdot моль^{-2} \cdot сек^{-1}$ — для реакций первого, второго и третьего порядков соответственно).

* Напомним, что если в исходной смеси возможно самовоспламенение, то существуют решения задачи (5.14), полученные в теории А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского Н. С. Пискунова [90].

** Некоторые кинетические константы схемы известны еще с невысокой точностью; их значения, по данным различных авторов, отличаются больше чем на порядок.

Главный наиболее активный радикал O реагирует с исходным веществом CS_2, находящимся в недостатке, по двум параллельным каналам



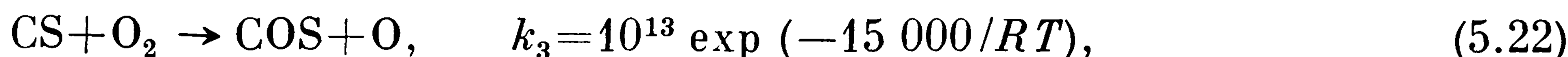
$$CS_2 + O \begin{cases} \nearrow SO + CS, & k_{1а} = 3{,}8 \cdot 10^{13} \exp(-1740/RT), \\ \searrow COS + S, & k_{1б} = 10^{13} \exp(-2900/RT). \end{cases} \qquad (5.20)$$

В первой реакции разветвления цепи (5.20) образуются два, менее активных, чем атом кислорода, радикала — SO и CS. Вступая в реакции продолжения с другим исходным веществом, находящимся в избытке, они образуют конечные продукты и новые активные центры. Радикал SO дает SO_2 и O по реакции



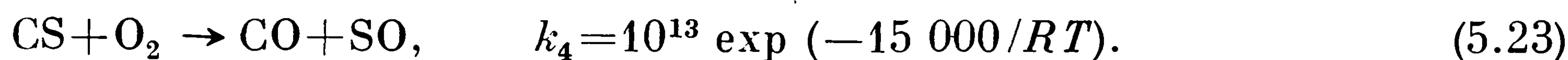
$$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O, \qquad k_2 = 3{,}5 \cdot 10^{11} \exp(-6500/RT), \qquad (5.21)$$

а реакция радикала CS приводит либо к образованию конечного продукта COS и атома кислорода по реакции



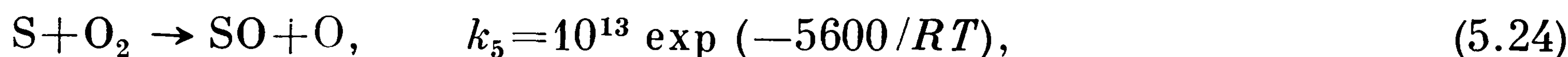
$$CS + O_2 \rightarrow COS + O, \qquad k_3 = 10^{13} \exp(-15\,000/RT), \qquad (5.22)$$

либо (с той же скоростью) к образованию окислов углерода и серы



$$CS + O_2 \rightarrow CO + SO, \qquad k_4 = 10^{13} \exp(-15\,000/RT). \qquad (5.23)$$

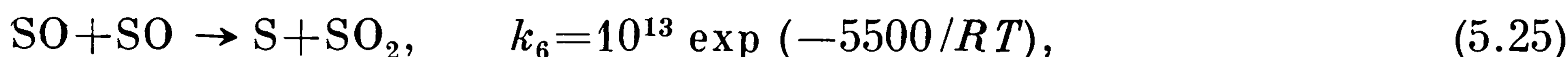
Во второй реакции с участием атомарного кислорода (5.20) — реакции продолжения цепи — образуются конечный продукт COS и атом серы, более активный по сравнению с SO и CS радикал, обладающий способностью быстро (ср. k_5 с k_2, k_3 и k_4) соединяться с кислородом, вступая в реакцию разветвления цепи



$$S + O_2 \rightarrow SO + O, \qquad k_5 = 10^{13} \exp(-5600/RT), \qquad (5.24)$$

в которой образуются два активных центра.

Взаимодействие цепей обусловлено реакциями между радикалами



$$SO + SO \rightarrow S + SO_2, \qquad k_6 = 10^{13} \exp(-5500/RT), \qquad (5.25)$$



$$CS + O \rightarrow S + CO, \qquad k_7 = 2{,}3 \cdot 10^{14} \exp(-1900/RT). \qquad (5.26)$$

В этих реакциях вместо двух активных центров получается один — атом серы, но он эквивалентен двум, так как вступает в быструю реакцию (5.24). Таким образом, реакции взаимодействия цепей в данной системе дополнительного разветвления не дают. Роль этих реакций в ускорении всего процесса химического превращения заключается в образовании атома серы, через который реакция идет гораздо быстрее, чем через радикалы SO и CS.

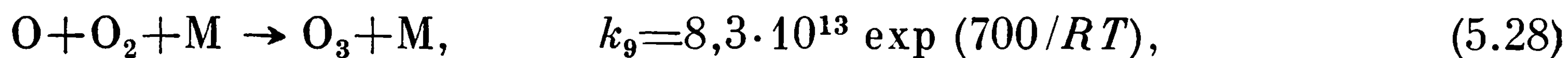
Чтобы судить об энергетике всего процесса, получим суммарное стехиометрическое уравнение. Для этого нужно учесть реакции, в которых участвует исходное вещество CS_2, и реакции образующихся в ней радикалов, которые приводят к образованию конечных продуктов. Складывая первое уравнение (5.20), (5.21) и (5.22), получим



$$CS_2 + 2O_2 + O \rightarrow COS + SO_2 + 2O. \qquad (5.27)$$

Тепловой эффект этой реакции составляет 72,6 ккал/моль. Для сравнения приведем энергию диссоциации молекулы кислорода ($O_2 \rightarrow 2O$) — 117,7 ккал/моль, и тепловые эффекты реакции полного горения: 263,2 ккал/ /моль (для реакции $CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2$) или 195,5 ккал/моль (для реакции $CS_2 + 2{,}5O_2 \rightarrow CO + 2SO_2$).

В качестве основных процессов обрыва цепей обычно рассматривают следующие реакции гомогенного обрыва



$$O+O_2+M \rightarrow O_3+M, \qquad k_9=8{,}3\cdot10^{13}\exp(700/RT), \qquad (5.28)$$



$$SO+O_2+M \rightarrow SO_3+M, \qquad k_{10} - ? \qquad (5.29)$$

Кинетическая схема (5.20)—(5.26), (5.28), (5.29) использовалась в расчетах [101], в которых принималось, что гибель радикалов O и SO происходит в диффузионной области, а гибель радикала CS — в кинетической. Значения констант скоростей обрыва цепей подбирались так, чтобы положение мыса полуострова распространения пламени (точка A на рис. 5.14) соответствовало эксперименту.

В результате расчетов определялись скорость и пределы распространения пламени и область самовоспламенения, обусловленная только линейным разветвлением.

Численное решение производилось методом установления, который применялся к уравнениям диффузии веществ CS_2, CS, S, O и SO. Для определения полуострова самовоспламенения рассматривалась система четырех кинетических уравнений, описывающих изменение во времени концентраций промежуточных продуктов CS, S, O и SO. В соответствии с изложенной в предыдущем разделе теорией в системе уравнений были удержаны только линейные члены и вычислены главные миноры матрицы G, определяющие знак действительной части собственных значений этой матрицы*. Оказалось, что $\Delta_1 < 0$, $\Delta_2 > 0$, $\Delta_3 < 0$ при всех значениях параметров, а минор Δ_4 может обращаться в нуль — это и дает уравнение для определения границ полуострова самовоспламенения. При больших значениях температуры это уравнение имеет два положительных корня $P_1(T)$ и $P_2(T)$, которые при уменьшении T стремятся друг к другу. Значения P_1 и P_2 определяют нижний и верхний пределы самовоспламенения. При некотором критическом значении T они сливаются и при дальнейшем уменьшении T уравнение $\Delta_4=0$ не имеет положительных корней вообще.

На рис. 5.14 приведены границы полуострова воспламенения (кривая *а*) и границы полуострова распространения холодного пламени (кривая *б*), рассчитанные в работах [96, 101] для смеси 0,03% CS_2 и воздуха с приведенным в этом разделе механизмом реакции. Положение мыса полуострова самовоспламенения отличается по температуре на 50° от мыса полуострова распространения пламени, что больше чем в три раза превышает возможный адиабатический разогрев рассматриваемой смеси. Этот вывод практически не зависит от значения константы тримолекулярного обрыва SO (рис. 5.14 отвечает значение $k_{10}=8\cdot10^{13}$ см^6/моль·сек).

Тем не менее от значения константы k_{10} существенно зависит относительное расположение полуостровов самовоспламенения и распространения пламени. Оказалось, что при разумном значении константы гомогенного обрыва $k_{10}=8\cdot10^{11}$ см^6/моль^2·сек экспериментальные данные работы [89] находятся в хорошем согласии с расчетом (см. рис. 5.15). Экспериментальные и расчетные зависимости скорости распространения пламени от давления (рис. 5.16, *а*, $T=410$ K) и температуры (рис. 5.16, *б*, $P=100$ мм рт. ст.) также хорошо согласуются во всем диапазоне изменения параметров.

* Матрица с неотрицательными недиагональными элементами имеет все собственные числа с отрицательными вещественными частями, если ее главные миноры Δ_k с нечетными номерами отрицательны, а с четными — положительны [100].

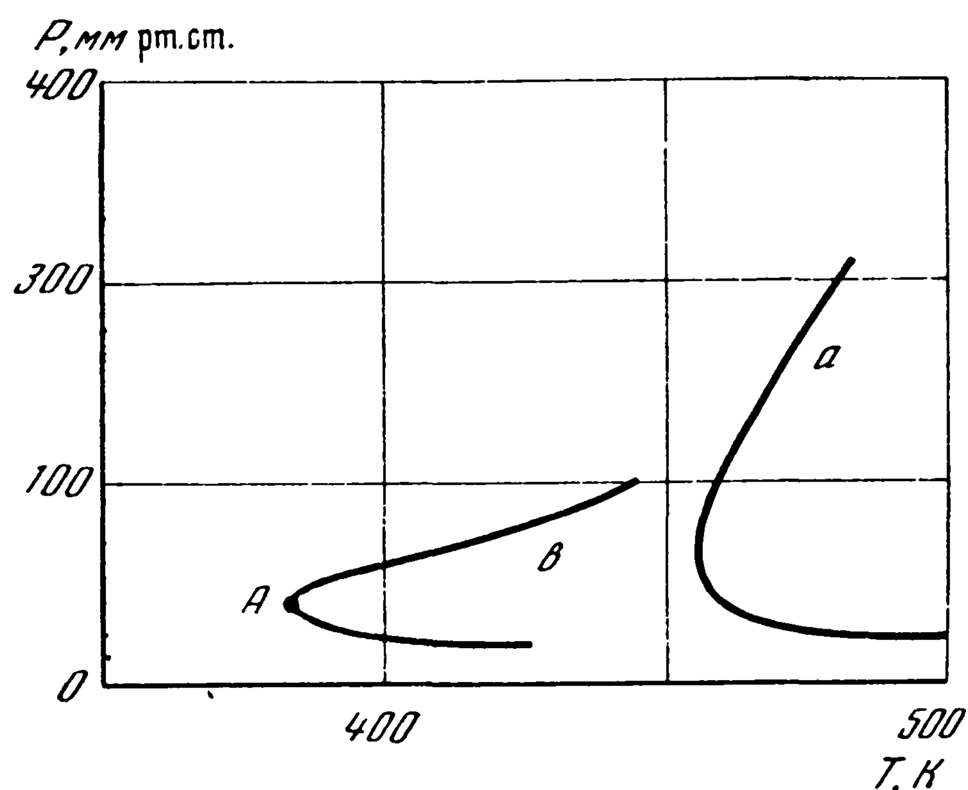


Рис. 5.14.

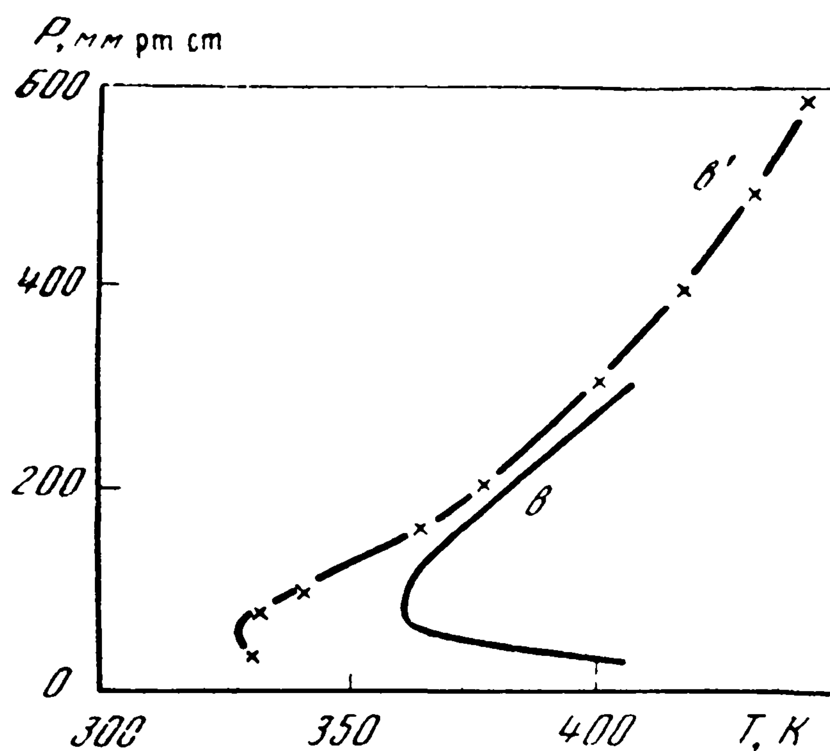


Рис. 5.15.

Рис. 5.14

Область самовоспламенения (*а*) и область распространения пламени (*в*) в смеси сероуглерода с кислородом по результатам численных расчетов [96, 101]

Рис. 5.15

Область распространения пламени в смеси 0,03% CS_2 с воздухом по результатам расчетов [101] (*в*) и экспериментов [89] (*в'*)

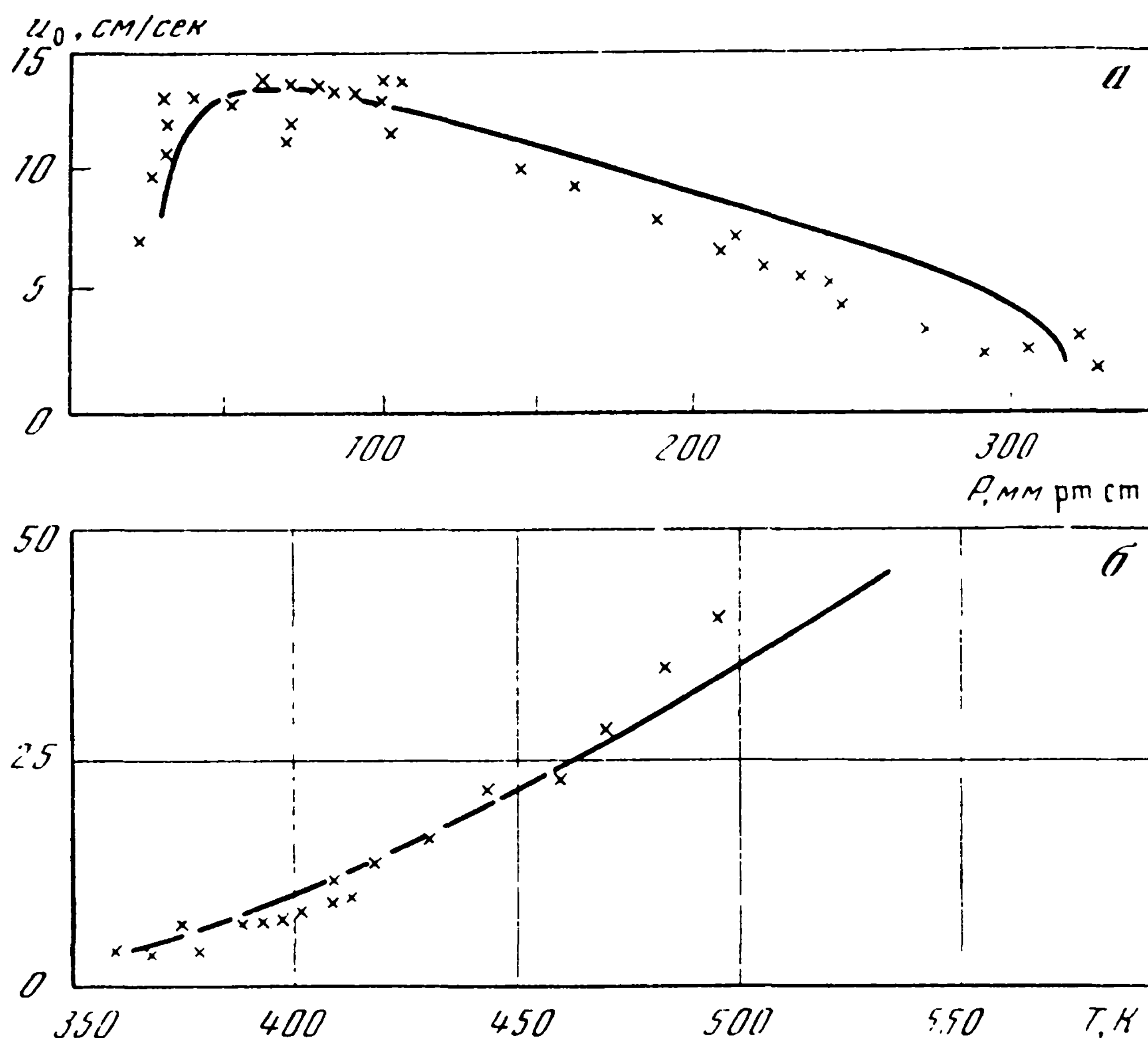


Рис. 5.16

Расчетные [101] (сплошные кривые) и экспериментальные [89] (крестики) зависимости скорости распространения пламени в смеси 0,03% CS_2 с воздухом от давления (*а*) и температуры (*б*)

Таким образом, выбором константы гомогенного обрыва k_{10} удалось одновременно получить совпадающие с экспериментом границы полуострова распространения пламени и зависимость скорости пламени от давления и температуры, что свидетельствует о правильности выбора схемы и констант скоростей элементарных стадий реакции окисления сероуглерода.

Распределения концентраций исходного и промежуточного веществ в волне горения при различных значениях давления и температуры представлены на рис. 5.17 ($P=75$ мм рт. ст., $T=370$ K). Цифры *1*—*5* отвечают концентрациям веществ CS_2, CS, S, O и SO, отнесенным к начальной концентрации $(CS_2)_0$. Наибольших значений достигают концентрации SO и CS; атомов S и O в волне горения относительно мало. На оси абсцисс на рис. 5.17 отложена безразмерная координата $\xi=x\,[k_6\,(CS_2)_0/D_{S_2}]^{1/2}$. Ширина волны, т. е. область существенного изменения концентраций исходного вещества

и радикалов, имеет размер $\Delta\xi \sim 4$. Переходя к размерной длине, получим ширину фронта $\Delta x \sim 3$ мм, что является вполне разумной величиной.

Численный расчет позволяет оценить роль различных реакций квадратичного взаимодействия. Обе реакции SO+SO и CS+O дают в результате активный атом серы. Зная концентрации SO, CS и O в волне горения, можно рассчитать скорости образования S. Если за характерную точку взять

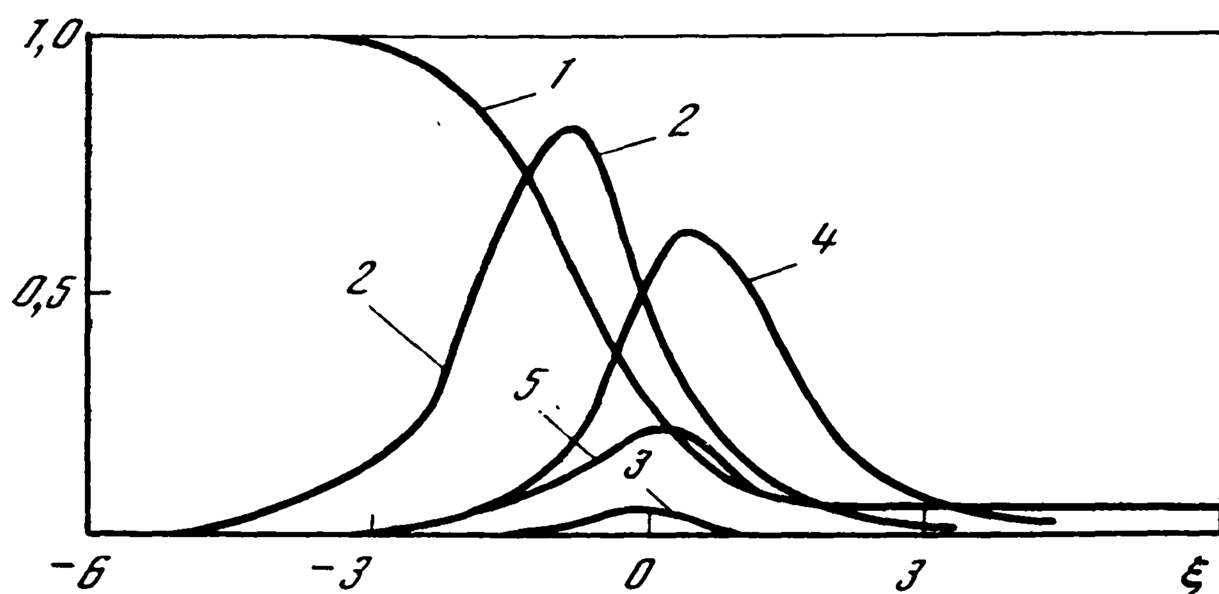


Рис. 5.17

Структура фронта сероуглеродного пламени

Кривые 1—5 — пространственные распределения концентраций CS_2, CS, S, O и SO, отнесенных к исходной концентрации CS_2

координату, при которой концентрация исходного вещества уменьшилась в два раза по сравнению с исходной, то для условий рис. 5.17 получим, что первая реакция приблизительно в 30 раз медленнее второй. Таким образом, распространение холодного пламени окисления сероуглерода обусловлено квадратичным взаимодействием радикалов CS и O, а не реакцией SO+SO.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Spalding D. B.* The theory of flame phenomena with a chain reaction. — Phil. Trans. Roy. Soc. L., 1956, vol. A 249, N 957, p. 1—25.
2. *Kármán T., Penner S.* Fundamental approach to laminar flame propagation. — In: Selected Combust. Problems. L.: Butterworths Sci. Publs, 1955, p. 5—41.
3. *Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Campbell D. E.* The theory of flame propagation. — J. Phys. Chem., 1953, vol. 57, N 4, p. 403—414.
4. *Zeldovich Y. B., Barenblatt G. I.* Theory of flame propagation. — Combust. and Flame, 1959, vol. 3, N 1, p. 61—74.
5. *Басевич В. Я., Когарко С. М., Посвянский В. С.* Кинетика реакций при распространении метано-кислородного пламени: Расчет и сравнение с экспериментом. — ФГВ, 1976, т. 12, № 2, с. 217—222.
6. *Chinitz W.* A theoretical analysis of nonequilibrium methane/air combustion. — Pyrodynamics, 1965, vol. 3, N 3/4, p. 137—219.
7. *Басевич В. Я., Когарко С. М., Посвянский В. С.* Кинетика реакций при распространении метано-кислородного пламени. — ФГВ, 1975, т. 11, № 2, с. 242—247.
8. *Smoot D., Hecker W. C., Williams G. A.* Prediction of propagating CH_4-air flames. — Combust. and Flame, 1976, vol. 26, N 3, p. 323—343.
9. *Ловачев Л. А., Басевич В. Я., Коган А. Н., Посвянский В. С.* К расчету стационарной зоны реакции на примере пламени H_2+O_2: О кинетике водородо-воздушного ламинарного пламени. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 6, с. 1256—1263, 1971, № 4, с. 881—883.
10. *Stephenson P. L., Taylor R. G.* Laminar flame propagation in hydrogen, oxygen, nitrogen mixture. — Combust. and Flame, 1973, vol. 20, N 2, p. 231—244.
11. *Spalding D. B., Stephenson P. L., Taylor R. G.* — A calculation procedure for the prediction of laminar flame speeds. — Combust. and Flame, 1971, vol. 17, N 1, p. 55—64.
12. *Campbell E.* A theoretical analysis of chemical and physical processes in an ozone flame. — Combust. and Flame, 1965, vol. 9, N 4, p. 311—329.
13. *Gramarossa F., Dixon-Lewis G.* Ozone decomposition in relation to the problem of the existence of steady-state flames. — Combust. and Flame, 1971, vol. 16, N 3, p. 243—251.
14. *Ловачев Л. А., Каганова З. И.* Расчет характеристик бромо-водородного пламени. — Докл. АН СССР, 1969, т. 188, № 5, с. 1087—1089.

15. *Spalding D. B., Stephenson P. L.* Laminar flame propagation in hydrogen—bromine mixtures. — Proc. Roy. Soc. L., 1971, vol. A 324, N 1552, p. 315—337.
16. *Головичев В. И.* Численный анализ характеристик стационарного бромоводородного пламени. — В кн.: Аэрофизические исследования. Новосибирск, 1975, вып. 5, с. 80—81.
17. *Dixon-Lewis G.* Flame structure and flame reaction kinetics. II. Transport phenomena in multicomponent systems. — Proc. Roy. Soc. L., 1968, vol. A 307, p. 111—135.
18. *Гришин А. М., Зеленский Е. Е.* Влияние многокомпонентной диффузии на нормальную скорость горения газовых смесей. — ФГВ, 1974, т. 10, № 1, с. 45—52.
19. *Зельдович Я. Б.* Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс. — ЖФХ, 1938, т. 11, вып. 5, с. 685—687.
20. *Зельдович Я. Б.* Цепные реакции в горячих пламенах—приближенная теория скорости пламени. — Кинетика и катализ, 1961, т. 11, вып. 3, с. 305—318.
21. *Bush W. B., Fendell F. E.* Asymptotic analysis of laminar flame propagation for general Lewis numbers. — Combust. Sci. Techn., 1970, vol. 1, p. 421—428.
22. *Clarke J. F.* The diffusion flame as a singular perturbation problem. — J. Eng. Math., 1971, vol. 5, N 3, p. 179—185.
23. *Bush W. B., Fendell F. E.* Asymptotic analysis of the structure of a steady planar detonation. — Combust. Sci. Techn., 1971, vol. 2, N 5—6, p. 271—285.
24. *Fendell F. E.* Asymptotic analysis of premixed burning with large activation energy. — J. Fluid Mech., 1972, vol. 56, pt 1, p. 81—96.
25. *Берман В. С., Рязанцев Ю. С.* К анализу задачи о тепловом распространении пламени методом сращиваемых асимптотических разложений. — ПММ, 1972, т. 36, вып. 4, с. 659—666.
26. *Берман В. С., Рязанцев Ю. С.* Асимптотический анализ стационарного распространения фронта двухстадийной экзотермической реакции в газе. — ПММ, 1973, т. 37, вып. 6, с. 1049—1058.
27. *Williams F. A.* Quasi-steady gas-phase flame theory in unsteady burning of a homogeneous solid propellant. — AIAA J., 1973, vol. 11, N 9, p. 1328—1330.
28. *Берман В. С., Рязанцев Ю. С.* Асимптотический анализ стационарного распространения фронта параллельной экзотермической реакции. — ПММ, 1975, т. 39, вып. 2, с. 306—315.
29. *Clarke J. F.* Parameter perturbations in flame theory. — Progr. Aerospace Sci., 1975, vol. 16, N 1, p. 3—29.
30. *Ludford G. S.* Combustion for large activation energy. — Lett. Appl. and Eng. Sci., 1976, vol. 4, N 1, p. 49—62.
31. *Prandtl L.* — In: III Intern. math. Kongr. Heidelberg. Leipzig: Teubner, 1905, p. 484.
32. *Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.* К теории распространения пламени. — Докл. АН СССР, 1938, т. 19, с. 693—698.
33. *Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.* Теория теплового распространения пламени. — ЖФХ, 1938, т. 12, вып. 1, с. 100—105.
34. *Зельдович Я. Б.* К теории распространения пламени. — ЖФХ, 1948, т. 22, вып. 1, с. 27—49.
35. *Вишик М. И., Люстерник Л. А.* Регулярное вырождение и пограничный слой для линейных дифференциальных уравнений с малым параметром. — УМН, 1957, т. 12, вып. 5, с. 3—122.
36. *Вишик М. И., Люстерник Л. А.* Решение некоторых задач о возмущении в случае матриц и самосопряженных и несамосопряженных дифференциальных уравнений. — УМН, 1960, т. 15, вып. 3, с. 3—80.
37. *Ван-Дайк М.* Методы возмущений в механике жидкости. М.: Мир, 1967. 310 с.
38. *Коул Дж.* Методы возмущений в прикладной математике. М.: Мир, 1972. 274 с.
39. *Васильева А. Б., Бутузов В. Ф.* Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений. М.: Наука, 1973. 272 с.
40. *Найфе А. И.* Методы возмущений. М.: Мир, 1976. 455 с.
41. *Lagerström P. A., Casten R. J.* Basic concepts underlying singular perturbation techniques. — SIAM Rev., 1972, vol. 14, N 1, p. 63—120.
42. *Истратов А. Г., Либрович В. Б.* Расчет скорости нормального распространения пламени в смесях водорода с хлором. — Докл. АН СССР, 1962, т. 143, № 6, с. 1380—1383.
43. *Истратов А. Г., Либрович В. Б.* К теории скорости пламени в системах с цепными реакциями. — ПМТФ, 1962, № 1, с. 68—75.
44. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М.: Наука, 1967. 491 с.
45. *Зельдович Я. Б., Ратнер С. Б.* Расчет скорости детонации в газах. — ЖЭТФ, 1941, вып. 1, с. 170—183.

46. *Гиршфельдер Дж.*, *Кертисс Ч.*, *Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 929 с.
47. *Никитин Е. Е.* О вычислении скорости распада двухатомных молекул. — Докл. АН СССР, 1958, т. 119, № 3, с. 526—529.
48. *Розловский А. И.* Кинетика темновой реакции хлорводородной смеси. — ЖФХ, 1956, т. 30, вып. 11, с. 2489—2499.
49. *Mériaux B.*, *Licquin M.* Mise en évidence de la flamme froide du methane dans un systems dinamique en absence d'initiateurs. — Compt. rend., 1961, vol. C282, N 5, p. 261—265.
50. *Licquin M.*, *Antonik S.* Multistage ignition in hydrocarbon combustion. — Combust. and Flame, 1972, vol. 19, N 2, p. 311—313.
51. *Peschel H.*, *Fetting F.* The laminar flame speed of methane-oxygen mixtures and some remarks on flame pressure. — Combust. and Flame, 1972, vol. 19, N 1, p. 136—149.
52. *Ксандопуло Г. И.*, *Колесников Б. Я.*, *Однорог Д. С.*, *Дубинин В. В.* Низкотемпературная зона фронта углеводородных пламен. IV. — ФГВ, 1975, т. 11, № 3, с. 412—419.
53. *Ксандопуло Г. И.*, *Сагиндыков А. А.*, *Кудотбергенов С. Е.*, *Мансуров З. А.* Низкотемпературная зона фронта углеводородных пламен. V. — ФГВ, 1975, т. 11, № 6, с. 838—843.
54. *Налбандян А. Б.*, *Воеводский В. В.* Механизм окисления и горения водорода. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. 180 с.
55. *Кондратьев В. Н.* Кинетика химических газовых реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 688 с.
56. *Льюис Б.*, *Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. 2-е изд. М.: Мир, 1968. 592 с.
57. *Ковальский А. А.*, *Садовников П. Я.*, *Чирков Н. М.* Кинетика окисления смесей CH_4+ $+O_2$ и $C_2H_6+O_2$. — ЖФХ, 1933, т. 4, вып. 1, с. 50—63.
58. *Соколик А. С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 427 с.
59. *Быстрова Т. В.*, *Либрович В. Б.* Структура плоского пламени бедных смесей CS_2—O_2 над пористой охлаждаемой горелкой. — ФГВ, 1977, т. 13, № 4, с. 512—520.
60. *Андреев К. К.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966. 346 с.
61. *Бахман Н. Н.*, *Беляев А. Ф.* Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967. 226 с.
62. *Зенин А. А. Лейпунский О. И.*, *Марголин А. Д.*, *Похил П. Ф.*, *Нефедова А. И.* Поле температур у поверхности горящего пороха и устойчивость горения. — Докл. АН СССР, 1966, т. 169, № 3, с. 619—621.
63. *Беляев А. Ф.* О горении кипящих взрывчатых веществ. — Докл. АН СССР, 1939, т. 24, № 3, с. 254—256.
64. *Новожилов Б. В.* Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973. 176 с.
65. *Зельдович Я. Б.*, *Лейпунский О. И.*, *Либрович В. Б.* Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975. 131 с.
66. *Беляев А. Ф.*, *Лукашеня Г. В.* О зависимости температурного коэффициента скорости горения взрывчатых веществ и порохов от давления. — Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 6, с. 1327—1330.
67. *Беляев А. Ф.*, *Лукашеня Г. В.* Об эффективной температуре горения некоторых взрывчатых веществ. — ПМТФ, 1963, № 6, с. 114—120.
68. *Хайкин Б. И.*, *Филоненко А. К.*, *Худяев С. И.* Распространение пламени при протекании в газе двух последовательных реакций. — ФГВ, 1968, т. 4, с. 591—600.
69. *Разникова М. О.*, *Салакатова Л. С.*, *Худяев С. И.* Решение задачи о горении газов при наличии двух химических стадий. — В кн.: I Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву: Тез. докл. М.: Наука, 1968, с. 114.
70. *Беляев А. Ф.* Докторская диссертация. М.: ИХФ АН СССР, 1946.
71. *Зельдович Я. Б.*, *Шаулов Н. К.* О горении паров метилнитрата. — ЖФХ, 1946, т. 20, вып. 11, с. 1359—1362.
72. *Андреев К. К.*, *Глазкова А. П.*, *Терешкин И. А.* К вопросу о влиянии давления на горение жидких взрывчатых веществ. — ЖФХ, 1961, т. 35, № 2, с. 426—430.
73. *Гейдон А. Г.*, *Вольфгард Х. Г.* Пламя, его структура, излучение и температура. М.: Металлургиздат, 1959, с. 306.
74. *Коротков А. И.*, *Лейпунский О. И.* Зависимость температурного коэффициента скорости горения пороха при атмосферном давлении от температуры пороха. — В кн.: Физика взрыва. М.: Изд-во АН СССР, 1953, № 2, с. 213—221.
75. *Зенин А. А.*, *Лейпунский О. И.*, *Марголин А. Д.*, *Нефедова О. И.*, *Похил П. Ф.* Поле температур у поверхности горящего пороха и устойчивость горения. — Докл. АН СССР, 1966, т. 169, № 3, с. 619—621.

76. *Похил П. Ф., Нефедова О. И., Марголин А. Д.* Об аномальной зависимости скорости горения пороха от начальной температуры. — Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 4, с. 860—862.
77. *Korman H. F.* Theoretical modeling of cool flames. — Combust. Sci. Techn., 1970, vol. 2, N 2, 3, p. 149—159.
78. *Joulin G., Clavin P.* Asymptotic analysis of a premixed laminar flame governed by a two-step reaction. — Combust. and Flame, 1975, vol. 25, N 3, p. 389—392.
79. *Kapila A. K., Ludford G. S.* Asymptotic analysis of flames involving multistep reactions.— In: Theor. and Appl. Mech. 14 IUTAM Congr. Delft, 1976 (Abstr.). Amsterdam, 1976, p. 70—71.
80. *Нейман М. Б.* Роль перекисей при образовании холодного и горячего пламени углеводородов. — Усп. химии, 1938, т. 7, вып. 3, с. 341—384.
81. *Bonner B. H., Tipper C. F.* Cool-flame combustion of hydrocarbons. — In: 10th Symp. Combust. Pittsburgh: Combust. Inst., 1965, p. 145—149.
82. *Heand J., Schneider J. A.* On the cool flame in the reaction of methane oxidation. — Rev. roum. chim., 1970, vol. 15, N 12, p. 1827—1829.
83. *Rarat P., Cullis C. F., Pollard R. T.* The cool-flame oxidation of 3-methylpentane. — Proc. Roy. Soc. L., 1972, vol. A 329, N 1579, p. 433—452.
84. *Halstead M. P., Prothero A., Quinn C. P.* Modeling the ignition and cool-flame limits of acetaldehyde oxidation. — Combust. and Flame, 1973, vol. 20, N 2, p. 211—221.
85. *Heand J., Schneider J. A., Volanski C.* Some aspects of the cool flame and low-temperature ignition of methane. — Rev. roum. chim., 1973, vol. 18, N 2, p. 195—201.
86. *Barnard J. A., Harwood B. A.* Slow combustion and slow-flame behaviour of iso-octane. — Combust. and Flame, 1973, vol. 21, N 3, p. 354—356.
87. *Федотов В. Г., Чайкин А. М.* Исследование «холодного» пламени реакции фтора с водородом в потоке. — Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 2, с. 406—408.
88. *Азатян В. В., Бородулин Р. Р., Маревич Е. А.* и др. Изотермическое распространение разреженного пламени треххлористого азота. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 7, с. 1459—1461.
89. *Воронков В. Г., Семенов Н. Н.* Распространение холодного пламени в горючих смесях, содержащих 0,03% сероуглерода. — ЖФХ, 1939, т. 13, вып. 12, с. 1695—1727.
90. *Колмогоров А. Н., Петровский И. Г., Пискунов Н. С.* — Бюл. МГУ, 1937, т. 1, Сер. А, вып. Б.
91. *Кидин Н. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М.* Электрогазодинамика пламен. — В кн.: Всесоюзная школа-конф. по теории горения. М.: ИПМ АН СССР, 1975, с. 30—33.
92. *Searles S. K., Djeu N., Piloff H. C.* CW CO laser from CS_2—O_2 flame. — Appl. Lett., 1971, vol. 19, N 1, p. 9—10.
93. *Linevsky M. I., Carabetta R. A.* Cw laser power from carbon bisulfide flames. — Appl. Phys. Lett., 1973, vol. 22, N 6, p. 288—291.
94. *Дудкин В. А., Либрович В. Б., Рухин В. Б.* О работе химического CO-лазера непрерывного действия при горении смеси CS_2—N_2O—O_2. — ФГВ, т. 14, с. 141—142, 1978.
95. *Канель Я. И.* О стабилизации решений задачи Коши для уравнений, встречающихся в теории горения. — Мат. сб., 1962, т. 59 (101), с. 245—288.
96. *Новожилов Б. В., Посвянский В. С.* О скорости распространения холодного пламени. — ФГВ, 1973, т. 9, № 2, с. 225—230; 1974, т. 10, № 1, с. 94—98.
97. *Spalding D. B.* A theory of inflammability limits and flame-quenching. — Proc. Roy. Soc. L., 1957, vol. A240, N 1220, p. 83.
98. *Зельдович Я. Б.* Теория предела распространения тихого пламени. — ЖЭТФ, 1941, т. 11, вып. 1, с. 159—168.
99. *Гантмахер Ф. Р.* Теория матриц. 3-е изд. М.: Наука, 1967. 575 с.
100. *Маркус М., Минк Х.* Обзор по теории матриц и матричных неравенств. М.: Наука, 1972. 232 с.
101. *Посвянский В. С.* Кандидатская диссертация. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
102. *Кондратьев В. Н.* Механизм окисления сероуглерода. — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, вып. 6, с. 1367—1382.

Глава 6 ГАЗОДИНАМИКА ГОРЕНИЯ

§ 1. Перемещение пламени в потоке газа. Условие стационарного горения

Распространение фронта пламени в заданном поле течения газа. Принцип Гюйгенса

При обычных условиях горения в энергетических и двигательных установках с использованием наиболее широко распространенных углеводородно-воздушных топлив ширина фронта пламени составляет всего доли миллиметра и, следовательно, пренебрежимо мала по сравнению с размерами камер сгорания. Поэтому в теоретических исследованиях пламя можно рассматривать как математическую поверхность газодинамического разрыва, разделяющую исходную горючую смесь и продукты сгорания; на этой поверхности скачком изменяются плотность, температура и скорость движения газа. Давление по обеим сторонам поверхности также неодинаково, но вследствие малых скоростей движения газа различие это несущественно по сравнению со средней величиной давления.

Важным свойством фронта пламени — поверхности газодинамического разрыва — является его способность перемещаться по частицам газа с определенной скоростью — скоростью распространения пламени. При не слишком резко изогнутых фронтах пламени скорость распространения пламени по частицам горючего газа равна нормальной скорости пламени, такой же, как и у плоского фронта пламени. Таким образом, при описании движения поверхности пламени по газу прежде всего надо иметь в виду, что в каждой точке поверхности в любой момент времени известна скорость ее перемещения по газу в направлении по нормали к этой поверхности. Величину этой скорости можно считать известной из теоретических исследований или из эксперимента.

В некоторых случаях удобно задавать вместо скорости распространения пламени по исходной горючей смеси скорость оттока продуктов горения от пламени; отношение этих скоростей, как следует из уравнения сохранения потока массы через пламя, равно отношению температуры продуктов горения к температуре исходной горючей смеси.

Свойство поверхности пламени смещаться в определенную сторону само по себе обусловливает ряд специфических свойств искривленных фронтов горения, которые во многом определяют картину явления в целом. Чтобы их выделить, целесообразно рассмотреть распространение пламени по замороженному полю движения газа с фиксированным распределением скоростей потока, т. е. «выключить» влияние газодинамических эффектов горения на процесс перемещения пламени.

В самом простом случае покоящегося газа последовательные положения фронта пламени можно получить, заимствуя из геометрической оптики

так называемый принцип Гюйгенса. Именно, чтобы получить перемещение фронта пламени за время dt, нужно построить семейство сфер радиуса u_n (u_n — нормальная скорость распространения пламени), взяв за их центры точки на поверхности пламени (поверхность $O—O$ на рис. 6.1) в начальный момент времени, и затем провести их огибающую — это и будет новое положение фронта пламени (рис. 6.1). Затем, используя новое положение пламени ($1—1$) как исходное, делаем следующий шаг: рассчитываем перемещение пламени за следующий интервал времени и т. д. При таком методе расчета можно, как легко видеть, зафиксировать на поверхности пламени определенные точки (расположив их, по возможности, равномерно вдоль фронта пламени) и проследить их перемещение по пространству. Траектории, по которым эти точки движутся, аналогичны траекториям световых лучей в геометрической оптике, и для их расчета можно привлекать методы, разработанные при исследовании оптических явлений.

Использование принципа Гюйгенса показывает, что выпуклые и вогнутые участки искривленного фронта пламени при распространении пламени ведут себя по-разному. Выпуклые по отношению к свежей горючей смеси участки пламени, расширяясь, увеличиваются по своей относительной доле среди других участков пламени. Если в начальный момент времени существовал излом фронта пламени, обращенный в сторону горючего газа, то в последующие моменты времени он «залечивается», становится гладким. Сами по себе изломы фронта пламени на выпуклых участках образоваться не могут.

Если мы от выпуклых участков пламени проведем лучи — траектории движения различных точек на фронте пламени, то они расходятся — увеличение поверхности фронта пламени связано с «расходимостью» лучей.

Иная картина эволюции прослеживается для вогнутых участков пламени. Соседние края вогнутости сближаются друг с другом и, в конце концов,

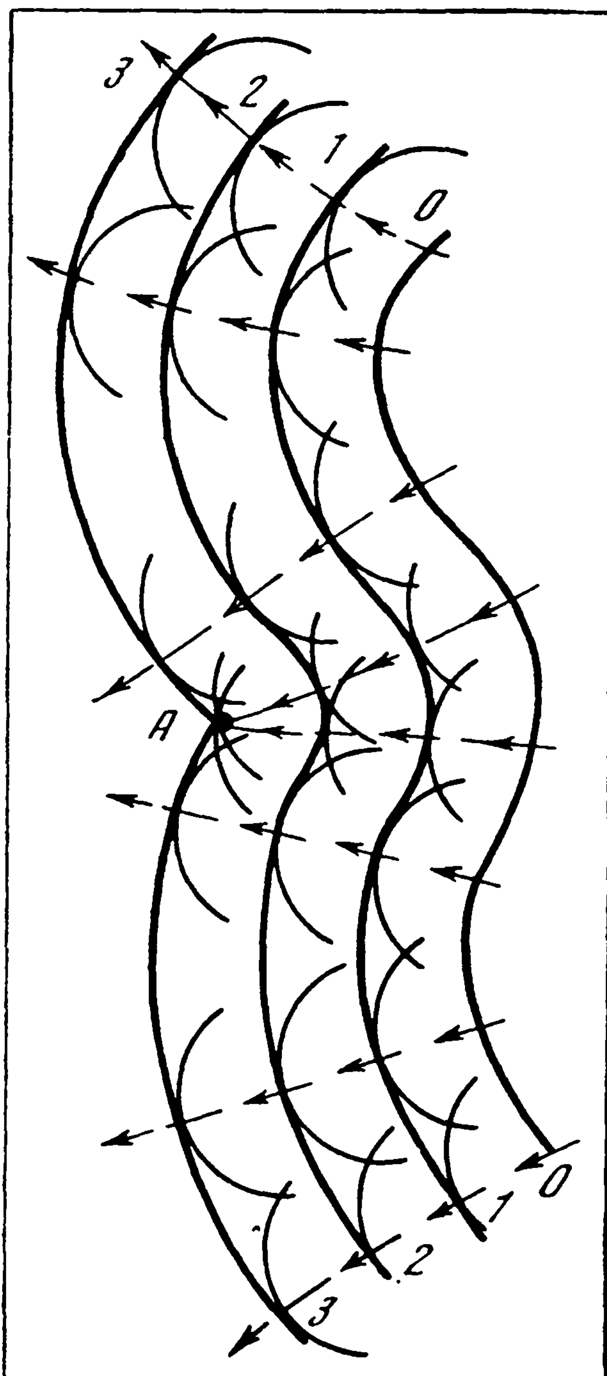


Рис. 6.1
Последовательные положения искривленного фронта пламени, построенные с помощью принципа Гюйгенса. Пунктиром показаны траектории движения точек фронта пламени

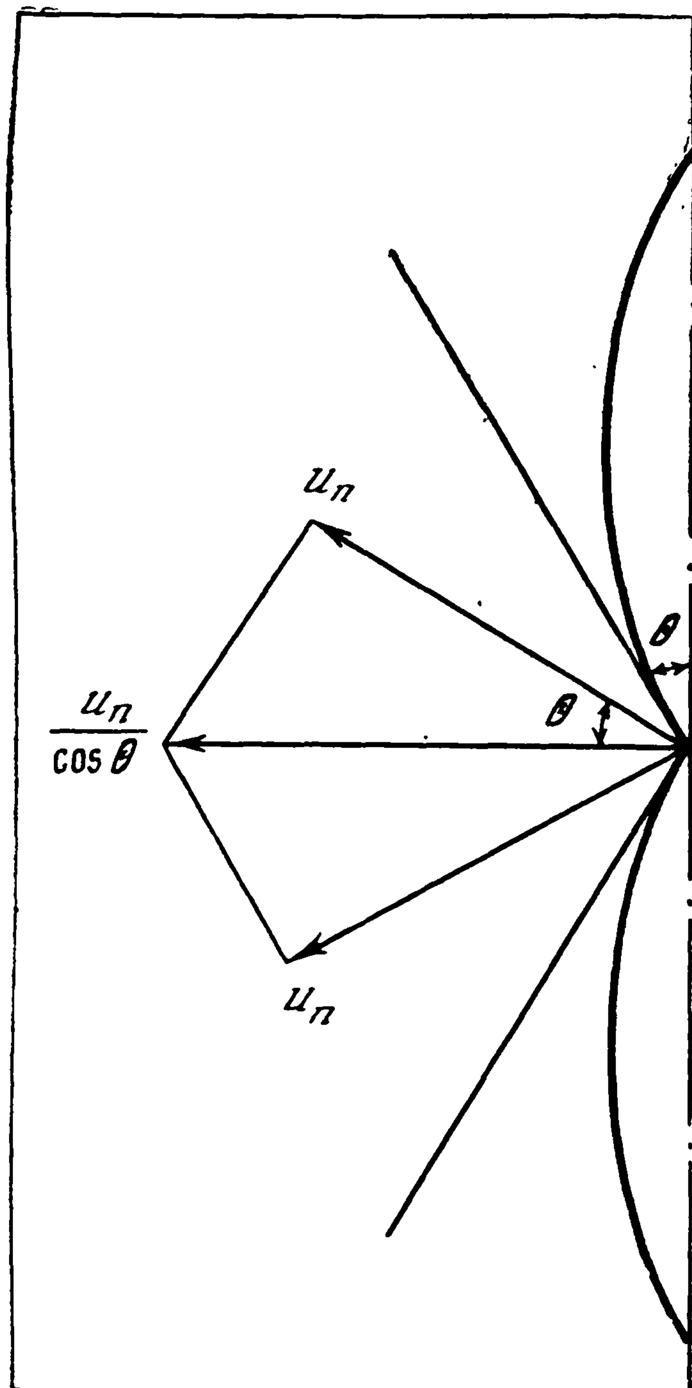


Рис. 6.2
Фронт пламени с угловыми точками

образуют излом (точка A на поверхности $3-3$), который сохраняется в течение всего времени распространения пламени. Проведенные от вогнутого участка фронта пламени в сторону горючего газа лучи сходятся и пересекаются друг с другом; образование изломов на фронте пламени, если проводить аналогию с оптикой, связано с каустикой световых лучей. Ясно, что число существовавших вначале изломов фронта пламени на вогнутых его участках (типа излома в точке A) может в течение горения только увеличиться (если не принимать во внимание взаимодействие пламени со стенками камеры сгорания).

Скорость распространения излома фронта пламени по горючей смеси превышает нормальную скорость пламени и зависит от угла, под которым пересекаются боковые грани фронта. Как видно из геометрических соображений (рис. 6.2), скорость распространения излома равна

$$u = u_n/\cos\theta, \qquad (1.1)$$

где θ — угол наклона фронта пламени в угловой точке.

Таким образом, в результате перемещения (и эволюции) искривленного фронта пламени по покоящемуся газу фронт пламени будет состоять, главным образом, из выпуклых участков, отделенных друг от друга точками или линиями излома.

Если рассматривать газ не покоящимся, а в движении — с заданным и фиксированным полем течения, без учета влияния горения (через тепловое расширение газа) на газодинамику, то принцип Гюйгенса тоже можно применять для расчета перемещения пламени, но в усложненном варианте: нужно построить семейство сфер радиуса $u_n dt$, взяв за их центры точки, смещенные относительно выбранных точек поверхности пламени на $\mathbf{U}dt$, где $\mathbf{U}$ (u, v, w) — вектор скорости газа.

При построении огибающей следует учитывать также направление вектора $\mathbf{U}$: пламя может распространяться не только вверх по потоку, но и сноситься потоком вниз по течению газа.

Подчеркнем, что траектории движения различных участков фронта пламени и траектории движения отдельных частиц газа, линии тока газа, углы между линиями тока при стационарном горении не являются инвариантными по отношению к преобразованию Галилея; в различных системах координат, движущихся относительно друг друга с постоянными скоростями, форма траекторий и линий тока могут быть различны. Однако основные уравнения и физические явления при горении в потоке газа, естественно, инвариантны к галилееву преобразованию и одинаковы в различных инерциальных системах координат. Точно так же одинакова и форма самого пламени.

Условие стационарного горения. Угол Маха. Понятие удерживающей точки

Чтобы точка фронта пламени находилась в потоке горючего газа в стационарном положении — не двигалась бы вперед по потоку и не сносилась бы потоком газа, должно выполниться локальное условие стабилизации пламени: равенство проекции скорости горючего газа на нормаль к фронту пламени и нормальной скорости распространения пламени. Если это условие выполнено в каждой точке фронта, то стационарным является весь фронт пламени.

Помимо локального условия стационарности используют также интегральное условие, которое является следствием локального. Поскольку суммарная скорость горения, т. е. скорость переработки горючей смеси и выделения тепла, пропорциональна площади поверхности пламени, то для про-

текания горения в стационарном режиме необходимо обеспечить условия, при которых количество горючей смеси, подаваемой в единицу времени, равно площади поверхности пламени S_f, умноженной на массовую скорость горения m. Интегральные условия удобно применять при экспериментальном изучении пламени, стационарность которого доказана опытом. В теории интегральное условие не может заменить локальное рассмотрение хотя бы потому, что полное исследование пламени требует определения формы поверхности, а не только его площади. К тому же при данном постоянном, стационарном потоке горючей смеси в данном устройстве не очевидна сама возможность стационарного горения. Существование и устойчивость стационарного пламени тоже должны быть доказаны.

Однако интегральное условие позволяет сразу сделать важные оценки. Пусть, например, общий расход газа мал. Тогда может оказаться, что поверхность пламени, вычисленная из интегрального условия, меньше сечения

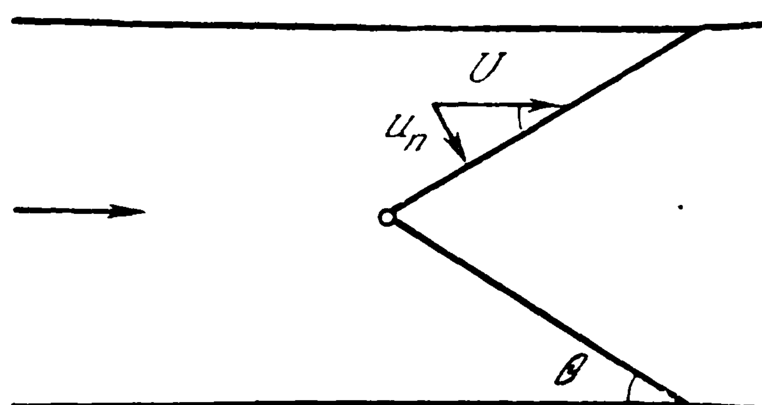


Рис. 6.3

Фронт пламени в виде прямого конуса с вершиной в удерживающей точке

выходного отверстия. В этом случае стационарное горение невозможно — на опыте в таких условиях произойдет проскок пламени навстречу потоку.

Типичной является задача о горении в быстром потоке, средняя скорость которого превышает скорость пламени. В этом случае интегральное условие дает большое значение S_f, соответствующее наклонной или искривленной поверхности пламени. Если поток однороден (скорость газа везде одинакова и по величине, и по направлению), то в соответствии с принципом Гюйгенса будет происходить изменение формы пламени, т. е. стационарное решение, отвечающее большой площади пламени, не существует. Для его существования необходимо нарушение однородности потока, которое может быть вызвано наличием так называемой удерживающей точки (линии) или малой удерживающей области, обеспечивающей удержание и стабилизацию большого пламени.

В качестве удерживающей точки может быть использован непрерывно действующий электрический разряд; накаливаемая электрическим током металлическая проволочка; плохообтекаемое тело, в рециркуляционной зоне за которым находятся горячие продукты сгорания; факел дополнительного пламени и другие приспособления, создающие условия для непрерывного поджигания горючей смеси. От удерживающей точки пламя распространяется на весь объем смеси в соответствии с представлениями, изложенными в предыдущем разделе, и приобретает стационарную форму, которая определяется полем течения набегающего на пламя потока горючего газа. Так, например, если газ движется с постоянной скоростью по всему сечению цилиндрической камеры сгорания и удерживающая точка расположена на оси камеры (рис. 6.3), то стационарная форма пламени — прямой конус с вершиной в удерживающей точке. Угол наклона поверхности конуса к оси трубы θ определяется из тех соображений, чтобы нормальная к фронту пла-

мени составляющая скорости потока равнялась нормальной скорости распространения пламени, т. е.

$$U \sin\theta = u_n \qquad (U > u_n). \tag{1.2}$$

Таким образом, поверхность пламени является своеобразной характеристической поверхностью для возмущений, которые переносятся пламенем со скоростью u_n — нормальной скоростью распространения пламени — в динамически несжимаемом газе. Вдоль этой поверхности тепловые и газодинамические возмущения распространяются со скоростью $U\cos\theta$ — тангенциальной к пламени составляющей скорости потока. Посредством такой передачи от одного элемента поверхности пламени к соседнему, лежащему ниже по потоку, воспламенение горючей смеси от удерживающей точки проникает в объем газа и захватывает все сечение камеры сгорания. Наличие малой удерживающей области оказывается необходимым и достаточным условием для удержания и стабилизации большого пламени; малая затрата энергии или малое тело обусловливают протекание процесса с большим тепловыделением в большом аппарате.

Угол наклона поверхности пламени к оси трубы естественно, как и в газодинамике слабых разрывов, называть углом Маха.

Если скорость течения горючего газа непостоянна в пространстве — меняется от точки к точке, то поверхность пламени не будет иметь прямые образующие, форма пламени будет более сложной. Однако при стационарном горении в каждой точке поверхности пламени можно провести касательную, расположенную под углом Маха к локальной скорости потока газа, т. е. и в этом случае можно пользоваться понятием локального угла Маха.

Типичным примером расчета формы пламени с применением описанного метода является расчет формы факела пламени на горелке Бунзена — над цилиндрической трубкой, из которой в открытое пространство вытекает горючая смесь.

Пламя бунзеновской горелки

Представление о фронте пламени как поверхности химического превращения, отделяющей холодный горючий газ от горячих продуктов сгорания, возникло давно и широко использовалось на практике для определения основной характеристики газовых взрывчатых смесей — скорости распространения пламени. Чтобы ее определить, использовались простейшие устройства для горения, такие, например, как горелка Бунзена, над которой устанавливается факел пламени (см. рис. 6.4). Приравнивая расход газа через поверхность факела пламени расходу горючей смеси через трубку

$$u_n S_f = U S_0 = m S_f/\rho_0 \tag{1.3}$$

(S_f — площадь факела, S_0 — площадь сечения трубки, U — средняя скорость движения газа по трубке, превышающая нормальную скорость пламени), можно определить линейную скорость распространения пламени u_n или массовую скорость горения $m = \rho_0 u_n$ (ρ_0 — плотность холодного газа), если найти величину поверхности горения.

Пламя на горелке Бунзена сохраняется в стационарном положении потому, что вблизи среза трубки вследствие гидродинамических и тепловых причин возникает поджигающее кольцо — удерживающая пламя область. В этой области из-за трения о стенки трубки скорость течения газа значительно меньше средней скорости движения газа по трубке горелки, и достаточно близко к поверхности имеется слой, в котором скорость газа меньше, чем нормальная скорость распространения пламени. Однако пламя не про-

никает в трубку, потому что в тонком слое теплоотвод в холодные стенки трубки весьма значителен, что сильно влияет на скорость распространения пламени и приводит к погасанию пламени в непосредственной близости от стенок. При выходе газа из трубки течение зависит еще и от расстояния от выходного среза. Пламя располагается именно на таком расстоянии от среза горелки, на котором его скорость распространения становится равной местной скорости течения газа — возникает устойчивое равновесие, обеспечивающее существование поджигающего кольца [1]. Случайное удаление пламени от горелки приводит к уменьшению теплоотвода и к увеличению нормальной скорости его распространения, в результате чего пламя вновь придвигается к срезу горелки *. Напротив, слишком близкое расположение пламени уменьшает его скорость, и пламя сносится потоком газа до места, где соблюдается равновесие.

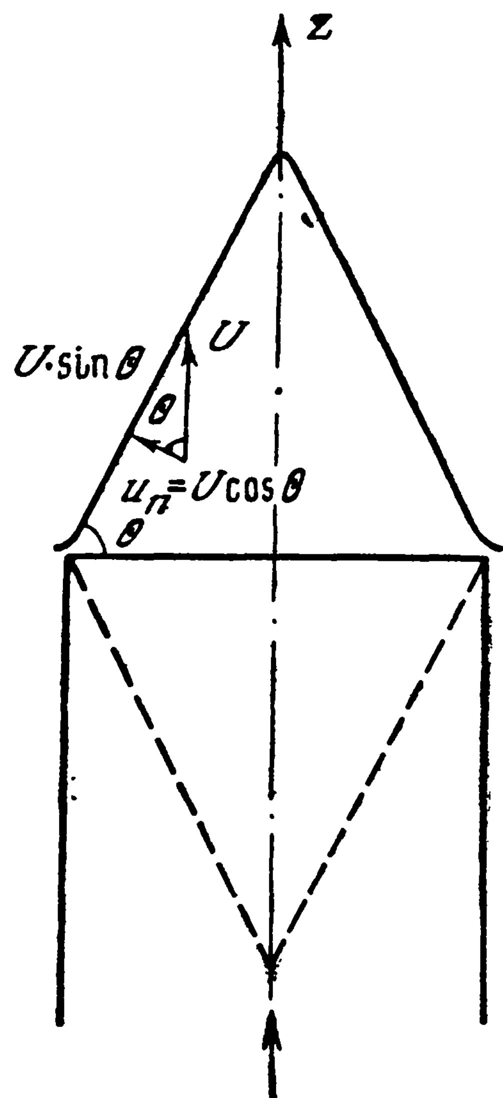


Рис. 6.4

Пламя бунзеновской горелки

Принципиальная роль теплоотвода в стабилизации пламени на горелке Бунзена подтверждается следующим опытом: если нагреть стенки трубы, то пламя проникает вдоль стенок внутрь трубки, т. е. тепловой механизм стабилизации прекращает свое действие.

В теоретических исследованиях рассматривают также механизм стабилизации, связанный с погасанием пламени вблизи кромок горелки под действием стретч-эффекта (см. § 7 главы 4). От поджигающего кольца горение распространяется вдоль пламени к вершине конуса, обеспечивая, таким образом, сгорание всего потока горючей смеси. Подчеркнем еще раз это очень важное свойство поверхности фронта пламени: на ней не только перерабатывается с определенной скоростью — массовой скоростью горения — поступающий горючий газ, но и происходит передача поджигающего импульса к соседним участкам газа со скоростью, равной касательной к пламени составляющей скорости потока. Свежая смесь, поступающая в какую-либо точку пламени, всегда поджигается от участка пламени, лежащего вверх по потоку; чтобы существовало устойчивое горение, необходимо обеспечить условия для существования удерживающей, ведущей точки пламени. Если это не предусмотреть, пламя не сможет существовать стационарно и будет сноситься потоком газа. Так, в случае горелки Бунзена, казалось бы, можно осуществить симметричный по отношению к срезу горелки конус пламени, вершина которого направлена навстречу потоку горючего газа (см. пунктир на рис. 6.4). Однако в действительности такой режим горения не может быть осуществлен без введения в вершину конуса удерживающей точки.

* При горении углеводородно-воздушной смеси с избытком горючего в бунзеновской горелке, окруженной воздухом, кроме «конуса» пламени горения смеси возникает второй, внешний «конус» — поверхности диффузионного горения. На этой поверхности продукты горения из первого «конуса», содержащие CO и H_2, догорают, соединяясь с кислородом воздуха и превращаясь в CO_2 и H_2O. На срезе горелки два пламени соприкасаются. Диффузионное горение особенно интенсивно и оно также играет роль стабилизатора для внутреннего конуса пламени. Существует такой интервал скорости подачи горючей смеси, в котором пламя удерживается, если горелка окружена воздухом, но пламя срывается и гаснет, если горелка окружена инертной средой.

Ясно, что представление фронта пламени как поверхности, отделяющей холодную горючую смесь от продуктов горения, правомерно тогда, когда размеры устройств, в которых происходит горение, намного превосходят характерную ширину фронта пламени, обусловленную процессами молекулярного переноса тепла, реагирующих веществ и импульса. В обычных условиях работы технических устройств, когда давление в камере горения равно атмосферному или превышает его, это условие практически всегда выполняется: ширина фронта пламени при атмосферном давлении для наиболее распространенных углеводородных горючих смесей составляет доли миллиметра, а устройства, в которых происходит горение, — десятки сантиметров, в редких случаях — сантиметры. Однако ситуация может измениться при понижении давления: массовая скорость при этом уменьшается, а ширина фронта пламени соответственно увеличивается и может стать сопоставимой с размерами камеры сгорания. Такая картина наблюдается при исследовании высокоразреженных и холодных пламен [2], например в устройствах, в которых фронт горения используется для получения непрерывного лазерного излучения (смесь $CS_2 - O_2$, давление ~ 10 мм рт. ст., ширина фронта пламени ~ 50 мм [3]). Ясно, что в этом случае фронт горения нельзя считать поверхностью.

Вернемся к случаю тонкой реакционной зоны. Поверхность фронта пламени обладает всеми свойствами газодинамического разрыва: на ней скачком изменяются скорость течения газа, давление, температура, плотность, концентрации химических активных компонентов газовой смеси. Однако в отличие от газодинамических разрывов — ударных волн, у которых состояние газа за разрывом определяет скорость распространения разрыва по газу (например, приводя в движение газ за ударной волной при помощи поршня, можно изменять скорость распространения ударной волны по холодному веществу), скорость распространения пламени определяется только структурой фронта горения и не зависит от условий течения продуктов горения.

При теоретическом описании стабилизации пламени необходимо связать с некоторыми фиксированными точками пространства определенные свойства температурных, концентрационных и газодинамических полей путем задания температуры, тепловых потерь, условий погасания и т. п. Как уже подчеркивалось, при изложении теории распространения ламинарного пламени уравнения теории горения и соответствующие им граничные условия инвариантны относительно сдвига пространственной координаты. Именно это свойство уравнений позволяет определить нормальную скорость распространения пламени. Стабилизация пламени означает, что фронт пламени должен быть привязан к определенному месту пространства; в такой ситуации нет инвариантности решения к сдвигу. Стабилизация может быть осуществлена только введением граничных условий, неинвариантных к сдвигу (например, срез горелки).

Чтобы найти форму факела пламени на бунзеновской горелке, следует задать поле течения холодного газа перед пламенем. Зададим распределение скорости перед фронтом пламени в виде закона Пуазейля

$$U/U_0 = 1 - (r/r_0)^2, \tag{1.4}$$

где U (r) — скорость по направлению движения газа, U_0 — максимальная скорость течения, равная удвоенной средней скорости потока, r — текущий радиус, r_0 — радиус трубы.

Используем условие, что проекция скорости газа на нормаль к поверхности пламени должна быть равна нормальной скорости распространения пламени (см. рис. 6.4):

$$u_n = U\cos\theta = U_0[1-(r/r_0)^2]\cos\theta. \tag{1.5}$$

Поскольку $\operatorname{ctg}\theta = dr_f/dz$ ($r_f(z)$ — поверхность фронта пламени), то

$$\cos\theta = \frac{dr_f/dz}{\sqrt{1+(dr_f/dz)^2}}. \tag{1.6}$$

Подставляя (1. 6) в (1. 5), получаем дифференциальное уравнение, интегрируя которое можно найти форму факела пламени.

Именно, разрешая уравнение относительно производной dr_f/dz и вводя безразмерные переменные $\eta = r_f/r_0$, $\zeta = z/r_0$, а также обозначив $w = u_n/U_0 < 1$, получим

$$\frac{d\eta}{d\zeta} = \pm\frac{w}{\sqrt{(1-\eta^2)^2 - w^2}} \tag{1.7}$$

(знак минус в (1. 7) соответствует прямому факелу пламени, а знак плюс — обращенному. В дальнейшем мы будем интересоваться только прямым факелом и поэтому оставим только знак минус).

Приводя интегрирование от точки $\eta=0$, $\zeta=\zeta_0$ (вершина факела) до текущих координат поверхности факела, получаем после ряда преобразований

$$\zeta_0 - \zeta = \eta\frac{\sqrt{1-w-\eta^2}\,\sqrt{1-w^2-\eta^2}}{w\sqrt{1-w}} -$$

$$-\frac{(1+w)\sqrt{1+w}}{w}[(1-k^2)F-(1+k^2)E] \qquad (k^2=(1-w)/(1+w), \tag{1.8}$$

$$F = \int\limits_0^{\eta(1-w)^{-1/2}} \frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)}}, \qquad E = \int\limits_0^{\eta(1-w)^{-1/2}} \frac{\sqrt{1-k^2x^2}}{\sqrt{1-x^2}}\,dx) \tag{1.9}$$

— эллиптические интегралы первого и второго рода соответственно.

Отметим, что интегрирование в (1. 9) нельзя доводить непосредственно до стенки трубки ($\eta=1$), потому что у стенки скорость потока газа в соответствии с законом Пуазейля равна нулю и основное соотношение (1. 5) не может быть выполнено ни при каких углах θ. Интегрирование можно только довести до радиуса $r_* = r_0\sqrt{1-w}$ (см. (1. 7)). На этом расстоянии (не ближе!) от стенок трубы должно находиться «поджигающее кольцо» — удерживающая область, обеспечивающая стабилизацию факела бунзеновской горелки, о которой говорилось раньше *. Если предположить, что в условиях теплоотвода в стенки горелки именно на расстоянии r_* скорость нормального распространения пламени равна скорости потока, а при $r<r_*$ имеем $u(r)<u_n$, $u(0)=0$, то соотношение (1. 8) позволяет определить высоту факела пламени ζ_0.

Здесь необходимо сделать весьма важное принципиальное замечание, относящееся к удержанию пламени. В длинной трубе скорость газа и все другие параметры (например, условия теплоотдачи) зависят только от радиуса (или, что то же, от расстояния от стенки) и не зависят от координаты z,

* Формально, при заданном u_n, пламя надо стабилизировать относительно проникновения вниз, навстречу потоку газа. Следовательно, нужно поставить не «поджигающее кольцо», а «пламядержатель».

отсчитываемой вдоль оси трубы. Следовательно, все уравнения инвариантны относительно сдвига вдоль оси $z \to z + \text{const}$. В этих условиях удержание возможно лишь при одном значении средней скорости потока, при меньшей скорости произойдет проскок пламени навстречу потоку (который осуществляется вдоль стенки), при большей скорости пламя не удержится и будет вынесено потоком.

Удержание в определенном конечном интервале скоростей возможно на срезе горелки, так как на срезе движение газа и условия теплоотдачи существенно зависят от продольной координаты, и нет инвариантности при $z \to z + \text{const}$. При изменении потока удерживающее кольцо подстраивается, меняя не только радиус, но и расстояние от среза горелки.

При больших скоростях потока газа $w = u_n/U_0 \ll 1$, но при условии сохранения ламинарного течения поджигающее кольцо располагается ближе к срезу трубки. Легко найти асимптотику решения при малом w. В этом случае $d\eta/d\zeta \approx -w/(1-\eta^2)$ (см. (1. 7)) и для формы пламени получаем

$$\zeta_0 - \zeta = \eta\,(1 - {}^1/_3\,\eta^2)\,w^{-1}. \qquad (1.10)$$

Подставляя в (1. 10) $\eta = 1$, $\zeta = 0$, получим длину факела

$$\zeta_0 = 2/3w. \qquad (1.11)$$

При расчетах по формулам (1. 8) и (1. 10) вершина факела пламени получается острой.

В действительности острого угла в вершине факела бунзеновской горелки не бывает, так же, как не бывает острых изломов фронта ламинарного пламени. Они возникают только в теоретических построениях, использующих представление о фронте пламени как математической поверхности разрыва газодинамических величин. Реальный фронт пламени имеет определенную толщину; поэтому резкие изломы фронта имеют конечный радиус кривизны, величина которого определяется характером диффузионно-тепловой структуры искривленного фронта пламени. У бунзеновского факела вершина чаще всего бывает закруглена, однако при некоторых составах смеси, при которых возникает диффузионно-тепловая неустойчивость пламени, вершина может прорываться, и через нее в этом случае вытекает струйка газа, не прошедшая через пламя, но все же нагретая и с измененным за счет диффузии составом.

Распространение фронта пламени в горизонтальной трубе

При нестационарном горении понятие удерживающей точки, стабилизирующей фронт пламени при стационарном горении, должно быть заменено понятием ведущей точки. Ведущей точкой нестационарного пламени является наиболее выдвинутая по направлению распространения горения точка поверхности фронта — от нее поджигающий импульс передается соседним участкам пламени и, таким образом, фронт пламени охватывает весь большой объем горючей смеси.

Скорость движения ведущей точки $\mathbf{U}_*$ в лабораторной системе координат складывается из скорости перемещения горючего газа $\mathbf{U}$, по которому движется ведущая точка фронта, и нормальной скорости распространения пламени по газу

$$\mathbf{U}_* = \mathbf{U} + \mathbf{u}_n. \qquad (1.12)$$

Скорость $\mathbf{U}$ определяется газодинамикой всего течения газа в целом, в каждой конкретной газодинамической ситуации расчет $\mathbf{U}$ проводится по-своему.

Примером, на котором можно показать важную роль ведущей точки фронта пламени, является распространение ламинарного фронта пламени по горизонтальной трубе.

Форма пламени, распространяющегося в горизонтальной трубе, несимметрична относительно оси трубы из-за действия силы тяжести: легкие продукты горения стремятся подняться вверх, а тяжелая горючая смесь — опуститься вниз. Поэтому в верхней части трубы содержится больше продуктов горения, и фронт пламени выдвинут в сторону холодного газа, в нижней он отстает (см. рис. 6.5); несимметричным относительно оси трубы является также поле течения газа. Скорость распространения вдоль трубы наиболее выдвинутой в сторону холодного газа точки фронта пламени (точка A) определяет величину всей поверхности пламени. Скорость распространения этой ведущей точки вдоль оси трубы u_A, равная скорости распространения горения по трубе, складывается из максимальной скорости движения газа

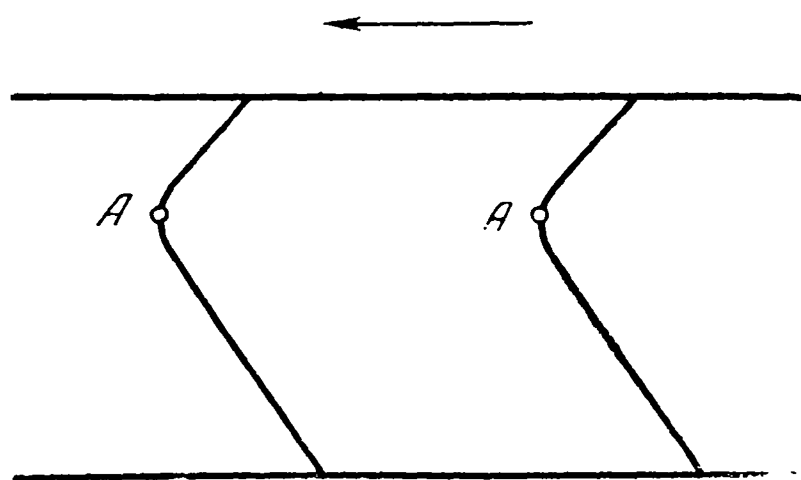


Рис. 6.5

Фронт пламени, распространяющийся в горизонтальной трубе
Стрелка показывает направление распространения

вдоль трубы (именно вследствие того, что скорость максимальна, эта точка является ведущей) и нормальной скорости распространения ламинарного пламени

$$u_A = u_{\max} + u_n. \tag{1.13}$$

Мы рассматриваем горение в трубе с распространением пламени от открытого конца трубы к закрытому. Поэтому холодный газ покоится вдали от пламени, перед его фронтом. В произвольном сечении перед фронтом пламени скорость газа, хотя и не равна нулю локально, в каждой точке сечения, но равна нулю в среднем. В этом случае площадь искривленного фронта пламени S_f должна быть связана со скоростью равномерного перемещения пламени по трубе и нормальной скоростью следующим соотношением:

$$u_A = u_n S_f / S_0, \tag{1.14}$$

где S_0 — площадь поперечного сечения трубы.

Благодаря принципу ведущей точки соотношения (1. 13) и (1. 14) устанавливают связь между интегральной характеристикой процесса — площадью поверхности пламени, и локальной величиной — максимальной скоростью движения газа вдоль трубы. Из соображений размерности следует, что в задаче существует характерная скорость (помимо нормальной скорости пламени), пропорциональная корню квадратному из произведения ускорения силы тяжести g на радиус трубы r_0. Поэтому

$$u_A/u_n = f(\sqrt{gr_0}/u_n). \tag{1.15}$$

Разложение функции f в ряд при малых значениях аргумента дает

$$u_A/u_n = 1 + C\sqrt{gr_0/u_n^2}, \tag{1.16}$$

где C — безразмерная константа, меньшая единицы, которая зависит от степени теплового расширения в пламени — отношения температуры горения к начальной температуре горючего газа.

Соотношение (1. 15) позволяет моделировать явление при переходе от одних диаметров труб к другим; для того чтобы сохранялось подобие, необходимо обеспечить выполнение условия $gr_0/u_n^2=\text{const}$. Таким образом, взяв другой диаметр трубы, следует также изменить давление или состав газа так, чтобы изменение u_n^2 компенсировало в критерии подобия различие в геометрических размерах *.

Существенным при этом является сохранение одних и тех же условий на концах трубы: распространение пламени от закрытого конца трубы происходит иначе, чем от открытого конца, через который могут свободно вытекать продукты горения.

При зажигании у закрытого конца покоится (в среднем) сгоревший газ, а холодный газ движется, вытекая из открытого конца со скоростью $u_n=u_A(1-\rho_b/\rho_0)$. В этом случае скорость перемещения плоского фронта пламени по трубе равна $u_A=u_b=u_n\rho_0/\rho_b$**. Если движение холодного газа вблизи пламени неравномерно по сечению, то пламя искривляется; при этом u_A растет, как $u_A=u_bS_f/S_0$, и в таком же отношении возрастает u_n.

Турбулентное горение (общие представления)

Представление о фронте пламени как поверхности, разделяющей холодный и горючий газ и распространяющейся по газу с известной скоростью — нормальной скоростью пламени, понятие о ведущей точке пламени и общие свойства фронта пламени в потоке оказываются полезными и при рассмотрении турбулентного горения. Будучи помещенными в турбулентный поток горючего газа разные участки фронта переносятся вместе с газом с различными скоростями, которые слагаются из средней скорости движения и пульсационной составляющей, изменяющейся в пространстве и во времени. Хаотические пульсации скорости искривляют фронт пламени, форма которого становится сложной. Максимальные пульсации скорости в направлении распространения зоны горения создают лидирующие участки фронта пламени, которые возглавляются ведущими точками. Таких ведущих точек может быть много.

Каждая из ведущих точек обеспечивает развитие следующих за ней участков поверхности фронта; выпуклые по отношению к горючему газу участки пламени стремятся в соответствии с принципом Гюйгенса увеличить общую площадь поверхности фронта пламени и способствуют увеличению общей скорости сгорания горючего газа в турбулентном потоке.

* Принимая во внимание вязкость газа, можно построить и другой безразмерный критерий — число Рейнольдса $\mathrm{Re}=r_0u_n/\nu$. Так как кинематическая вязкость ν приблизительно равна коэффициенту температуропроводности и коэффициенту диффузии, то ν/u_n приближенно можно отождествить с толщиной фронта пламени δ. Значит, число Рейнольдса, построенное по скорости пламени, равно отношению радиуса трубки к толщине фронта пламени, r_0/δ. Приближение разрывного фронта соответствует условию $\mathrm{Re}\gg 1$. В этих условиях можно ожидать, что вязкость не играет роли, а потому явление в целом не зависит от числа Рейнольдса. Однако нужно иметь в виду, что при определенном достаточно большом значении числа Рейнольдса Re_* возникает турбулентность. Подобие согласно (1. 15) имеет место при $1\ll \mathrm{Re}\ll \mathrm{Re}_*$.

При числах Рейнольдса, соответствующих отсутствию турбулентности, гидродинамическая неустойчивость пламени может привести к искривлению фронта пламени. При этом соотношение (1.15) остается справедливым, но $f(0)\neq 1$ и (1.16) не имеет места.

**Подобная ситуация возникает при центральном зажигании смеси, заполняющей мыльный пузырь: сгоревший газ покоится, а видимая скорость пламени равна u_b.

Пульсации скорости газа, направленные против направления распространения горения, отбрасывают пламя назад и создают вогнутые по отношению к горючей смеси участки фронта. В соответствии с принципом Гюйгенса на вогнутых участках возможно образование изломов фронта пламени, которые имеют тенденцию сокращать поверхность горения.

Наконец, пульсации скорости, направленные поперек направления распространения горения, вызывают асимметрию искривлений фронта пламени, способствуют его поворотам и образованию сложной структуры.

Основной задачей теории турбулентного горения является изучение стационарного в среднем турбулентного пламени: в заданном турбулентном поле течения требуется найти среднюю по времени структуру зоны горения и определить ее статистические характеристики: среднюю скорость горения, среднюю поверхность фронта пламени, ширину области, в среднем занимаемую искривленным фронтом пламени, и другие характеристики. Важная роль в этой теории должна быть отведена ведущим точкам искривленного фронта ламинарного пламени, вынесенным турбулентными пульсациями в сторону горючего газа, поскольку они обеспечивают существование следующей за ними поверхности пламени и определяют среднюю скорость горения.

Пульсации скорости турбулентного потока газа при развитой турбулентности часто превышают нормальную скорость распространения пламени. Скорость выноса ведущих точек в горючий газ определяется, главным образом, пульсационными характеристиками потока. Нормальная скорость распространения пламени обеспечивает сокращение поверхности фронта для вогнутых участков пламени и тем самым не позволяет бесконечно увеличиваться поверхности горения. Если бы поверхность пламени не обладала способностью перемещаться по горючему газу, то по законам турбулентной диффузии она расползалась бы в пространстве и непрерывно со временем увеличивала свою поверхность. «Съедание» общей поверхности фронта по механизму нормального распространения пламени на вогнутых участках пламени не позволяет зоне горения разрастаться бесконечно, и она стремится к некоторой в среднем стационарной ширине с постоянной в среднем поверхностью искривленного фронта пламени. Поэтому в соотношениях теории турбулентного горения должна присутствовать в качестве одной из определяющих величин нормальная скорость распространения пламени.

Приведенные качественные представления о распространении искривленного фронта ламинарного пламени в турбулентном поле течения, несмотря на их физическую прозрачность и простоту, до сих пор тем не менее не реализованы в математических соотношениях. Связано это в значительной степени с тем, что в настоящее время не существует достаточно полного описания турбулентных течений.

Дополнительные осложнения возникают также из-за того, что во фронте пламени происходит тепловое расширение газа, которое влияет на турбулентное поле течения газа; иначе говоря, помимо прямого влияния турбулентности на горение, имеется обратное влияние горения на турбулентность. В первом приближении, однако, можно провести теоретический анализ, абстрагируясь от этого влияния.

Резкие изменения пульсационных скоростей в турбулентных потоках могут приводить к тому, что непрерывный искривленный ламинарный фронт пламени перестает существовать: большие градиенты скоростей вследствие эффекта «растяжения» пламени (см. § 7 главы 4) вызовут погасание отдельных участков пламени, и оно окажется разорванным на отдельные зоны — «горящие моли», выбрасываемые турбулентными пульсациями в горючий

газ. В принципе не исключено, что достаточно интенсивная турбулентность будет гасить пламя, препятствовать его распространению; во всяком случае, при фиксированной мощности воспламенения такое явление, которое можно назвать «задуванием» пламени, заведомо существует. Нам неизвестна, однако, его количественная теория.

Сама скорость распространения пламени по горючему газу может изменяться из-за воздействия высокочастотной мелкомасштабной (сравнимой с толщиной фронта пламени) части турбулентных пульсаций на структуру ламинарного фронта пламени. Эти пульсации интенсифицируют процессы переноса в пламени и увеличивают тем самым скорость его перемещения по горючему газу. Более подробно с явлением турбулентного горения можно ознакомиться по монографиям [4—6] (см. также обзоры [7—9]).

Пламя как поверхность газодинамического разрыва. Условия сохранения на фронте пламени. Адиабата Гюгонио

До сих пор нам нужна была сравнительно небольшая информация о свойствах поверхности фронта пламени; учитывалась ее способность перемещаться по горючему газу с определенной заданной скоростью. Кроме того, необходимо было знать, что скорость оттока продуктов горения от фронта пламени может быть выражена через нормальную скорость распространения пламени и тепловое расширение газа при горении. Перепад давления мы считали малым.

Рассмотрим поверхность фронта пламени как поверхность газодинамического разрыва и проанализируем основные условия сохранения на этом разрыве.

Возьмем плоский фронт пламени, на который под прямым углом натекает поток горючего газа и оттекают продукты горения. Выберем систему координат, в которой пламя покоится. На поверхности пламени — газодинамическом разрыве выполняются условия сохранения потока массы —

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = m, \tag{1.17}$$

потока импульса —

$$P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_2 + \rho_2 u_2^2 \tag{1.18}$$

и энергии —

$$\rho_1 u_1 (H_1 + u_1^2/2) = \rho_2 u_2 (H_2 + u_2^2/2) \tag{1.19}$$

(индекс 1 относится к горючему газу, 2 — к продуктам сгорания; H — полная энтальпия газа, включающая физическую и химическую составляющие).

Вводя удельный объем газа $V = 1/\rho$, запишем

$$u_1 = mV_1, \qquad u_2 = mV_2. \tag{1.20}$$

Из (1.18) с учетом (1.20) получим

$$m^2 = (P_2 - P_1)/(V_1 - V_2). \tag{1.21}$$

Переписывая (1.19) в виде

$$H_2 - H_1 = {}^1/_2 m^2 (V_1^2 - V_2^2) \tag{1.22}$$

и подставляя в это соотношение m из (1.21), а также $H_1 = E_1 + P_1 V_1 + Q$, $H_2 = E_2 + P_2 V_2$ (E — внутренняя энергия, Q — теплота реакции), получаем уравнение адиабаты Гюгонио

$$E_1 - E_2 + {}^1/_2 (V_1 - V_2)(P_1 + P_2) + Q = 0. \tag{1.23}$$

На рис. 6.6 на плоскости (P, V) нанесена адиабата Гюгонио для всех возможных конечных состояний газа.

Адиабата Гюгонио применима при различных скоростях распространения поверхности разрыва. Полное исследование адиабаты Гюгонио обычно проводят при построении теории детонационных волн — газодинамических разрывов, распространяющихся по горючему газу со сверхзвуковыми скоростями (см., например, [5, 10—12]). При таких режимах распространения волны экзотермической химической реакции доля тепловой энергии в общем балансе энергии сопоставима с долей механической энергии движущегося пламени.

Пламена, рассматриваемые в данной книге, распространяются по горючей смеси с существенно дозвуковыми скоростями и поэтому для них адиабата Гюгонио может быть упрощена; упрощение связано с тем, что доля механической энергии потока газа, движущегося относительно фронта пламени, оказывается пренебрежимо малой по сравнению с тепловой и химической энергиями.

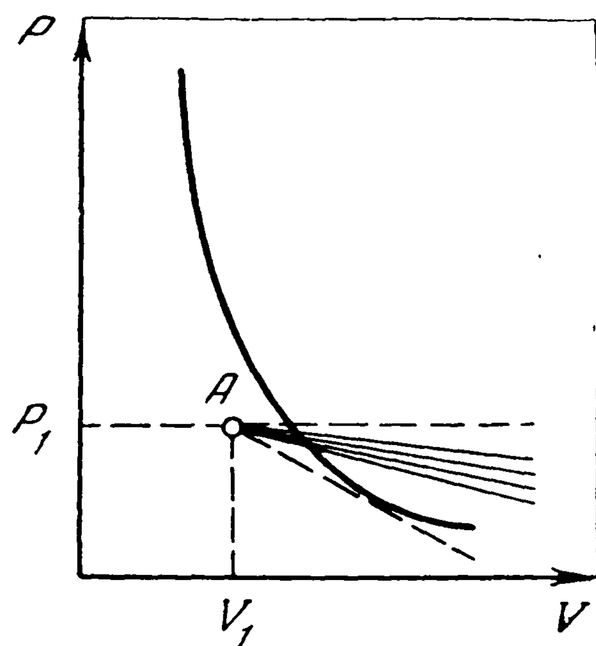


Рис. 6.6

Адиабата Гюгонио идеального газа
Точка A характеризует начальное состояние газа. Точки пересечения прямых, исходящих из этой точки, с адиабатой определяют возможные состояния продуктов горения за фронтом волны дефлаграции

Действительно, напишем выражения для энтальпии горючего газа и продуктов сгорания, считая газ совершенным

$$H_1 = c_{s1}^2/(\gamma_1 - 1) + Q, \qquad H_2 = c_{s2}^2/(\gamma_2 - 1) \tag{1.24}$$

(здесь $c_s = (\gamma P/\rho)^{1/2}$ — скорость звука, γ — показатель адиабаты).

Теперь условие сохранения потока энергии на разрыве (1. 19) с учетом сохранения потока массы может быть записано в виде

$$\frac{c_{s1}^2}{\gamma_1 - 1}\left[1 + (\gamma_1 - 1)\frac{Q}{c_{s1}^2} + (\gamma_1 - 1)\frac{\mathrm{Ma}_1^2}{2}\right] = \frac{c_{s2}^2}{\gamma_2 - 1}\left[1 + (\gamma_2 - 1)\frac{\mathrm{Ma}_2^2}{2}\right]. \tag{1.25}$$

Введенные здесь числа Маха $\mathrm{Ma}_i = u_i/c_{si}$ для горючего газа и продуктов горения намного меньше единицы, поскольку пламена распространяются с существенно дозвуковыми скоростями. Тем более меньше единицы квадраты чисел Маха, написанные в скобках, и поэтому ими можно пренебречь. Это означает, другими словами, что кинетическая энергия движущегося газа в пламени пренебрежимо мала с тепловой и химическими энергиями и можно пользоваться простым соотношением

$$H_1 = H_2 = c_p T_0 + Q, \tag{1.26}$$

которое определяет температуру продуктов горения как функцию температуры исходной смеси и теплового эффекта реакции и уже неоднократно нами использовалось.

В силу малой скорости распространения пламени перепад давления на пламени, вызывающий ускорение газа при его расширении, мал по сравнению со средним уровнем давления. Действительно, вводя в условие сохранения потока импульса (1. 18) скорость звука, получим

$$\frac{\rho_1 c_{s1}^2}{\gamma_1}(1 + \gamma_1 \mathrm{Ma}_1^2) = \frac{\rho_2 c_{s2}^2}{\gamma_2}(1 + \gamma_2 \mathrm{Ma}_2^2). \tag{1.27}$$

Если пренебречь в скобках квадратами чисел Маха, то условие сохранения потока импульса перейдет в условие равенства давлений по обеим сторонам пламени (условие изобаричности при распространении пламени). Относительный перепад давления $\Delta P/P_1$ можно найти из той же формулы (1.27), он равен

$$\frac{\Delta P}{P_1}=\frac{P_1-P_2}{P_1}=\frac{\gamma_2\,\mathrm{Ma}_2^2-\gamma_1\,\mathrm{Ma}_1^2}{1+\gamma_2\,\mathrm{Ma}_2^2}, \tag{1.28}$$

т. е. пропорционален квадрату числа Маха, построенного по скорости распространения пламени.

Обратим внимание, что число Маха Ma_2 для продуктов горения всегда превышает число Маха Ma_1 для холодного газа, потому что скорость оттока продуктов горения u_b в T_b/T_0 раз больше нормальной скорости пламени u_n. И хотя в продуктах горения больше и скорость звука, но она растет с температурой пропорционально квадратному корню из температуры, и рост скорости газа преобладает. Пренебрегая отличием в показателях адиабаты и молекулярных весах, получим $\mathrm{Ma}_2=\mathrm{Ma}_1\sqrt{\rho_1/\rho_2}=\mathrm{Ma}_1\sqrt{T_2/T_1}$.

Пренебрежение величинами чисел Маха в соотношениях для энергии и импульса для пламени означает, что течение газа при горении можно рассматривать как динамически несжимаемое — плотность газа является функцией только температуры, но не давления. Это утверждение справедливо как для стационарных, так и нестационарных режимов распространения фронта пламени, потому что при выводе условий на газодинамическом скачке рассматривается лишь узкая область течения газа вдоль поверхности разрыва, в которой течение можно считать квазистационарным.

Малая скорость распространения пламени связана с молекулярным механизмом передачи тепла, который обеспечивает в пламени непрерывное поддержание химической реакции. Передача тепловой энергии осуществляется в результате многих актов динамического взаимодействия молекул газа, в то время как передача импульса, которую характеризует скорость звука, осуществляется со скоростью, приблизительно равной средней скорости молекул.

Однако, если предпринять специальные меры по инициированию химического процесса, например, перемещая вдоль трубы, наполненной горючей газовой смесью, горячую точку или накаленную сетку или организуя по всему сечению трубы перемещающийся электрический пробой, можно осуществить фронт горения или, как еще говорят, волну дефлаграции, распространяющуюся с различными скоростями, в частности со сравнимыми со скоростью звука. Скорость распространения волны дефлаграции в этом случае определяется скоростью перемещения внешних источников инициирования. Структура таких волн дефлаграции может существенно отличаться от структуры ламинарного пламени; при больших скоростях перемещения источника инициирования и заметном подогреве смеси химическая реакция горения протекает в индукционном режиме и ширина скачка — области течения, разделяющей холодный газ и продукты горения, — может достигать большой величины в случае процесса, зависящего от одной координаты. В других случаях истинная поверхность пламени растягивается в длинный конус, так как в соответствии с увеличением эффективной скорости горения увеличивается поверхность пламени.

Наконец, и это чаще всего случается на опыте, неравномерность скорости по сечению и турбулентное движение газа может вызвать увеличение скорости

горения. При еще больших скоростях газа возникает ударная волна, нагревающая газ, который реагирует в индукционном режиме. Поэтому необходимо рассматривать все возможные случаи, не ограничиваясь случаем $Ma \ll 1$.

Анализировать волны медленного горения* удобно, если использовать графическое представление адиабаты Гюгонио на плоскости (P, V) (см. рис. 6.6), причем при больших скоростях распространения (близких к звуковым или даже превышающих скорость звука) следует использовать полное выражение для адиабаты без пренебрежения механической составляющей энергии — соотношение (1. 23).

На рис. 6.6 волнам дефлаграции, т. е. таким режимам распространения волны экзотермической реакции, которые сопровождаются падением давления (в отличие от волн детонации), отвечает нижняя часть адиабаты Гюгонио. На рис. 6.6 нанесена также точка A (P_1, V_1), характеризующая начальное состояние газа. Из этой точки проведен пучок прямых (1. 21); тангенс угла наклона этих прямых, взятый с отрицательным знаком, равен квадрату массовой скорости горения m^2, поэтому прямые (1. 21) могут лежать только в секторе, ограниченном горизонтальной прямой, проведенной из точки A и прямой из этой же точки, являющейся касательной к адиабате Гюгонио (эти прямые нанесены пунктиром).

Если известна нормальная скорость распространения пламени по горючему газу (или, что то же, массовая скорость горения), то на плоскости (P, V) полностью известно положение прямой (1. 21) и по пересечению этой прямой с адиабатой Гюгонио определяется состояние продуктов горения за фронтом дефлаграции (см. рис. 6.6). Поскольку давление во фронте пламени изменяется незначительно, положение прямой (1. 21) для пламени близко к горизонтали. Если вообще пренебречь изменением давления — считать пламя, как обычно это делают, изобарическим, то это просто горизонтальная прямая.

Максимальная скорость движения волны дефлаграции определяется условием касания прямой (1. 21) с адиабатой Гюгонио. Физический смысл максимального значения скорости дефлаграции заключается в том, что выделяющееся в реакции горения тепло разгоняет газ до звуковой скорости, подобно тому, как это имеет место в критическом сечении сверхзвукового сопла Лаваля — возникает «тепловое сопло». Оно не может пропустить больший расход газа, поэтому, если попробовать перейти к большим скоростям дефлаграции, вверх по потоку распространится ударная волна сжатия, которая, увеличиваясь по амплитуде, и переведет весь режим горения в детонационный. Подробнее с этим вопросом можно ознакомиться по монографиям Л. А. Вулиса [4] и Я. Б. Зельдовича и А. С. Компанейца [11].

С точки зрения теории газодинамических разрывов наделение фронта пламени способностью распространяться по горючему газу с заданной определенной скоростью имеет важное значение.

Для некоторых газодинамических разрывов (ударных волн, пересжатых детонационных волн) задание параметров газа за разрывом полностью определяет скорость распространения самого разрыва, для волн дефлаграции это не так — условий за разрывом оказывается недостаточно для определения его скорости. Это существенное отличие связано со сверхзвуковым и дозвуковым характером распространения волн [13].

* Иногда употребляют термин «дефлаграция».

24 Заказ № 1456

Наклонный плоский фронт пламени

Картина течения в случае наклонного плоского фронта пламени изображена на рис. 6.7. В системе координат, связанной с фронтом пламени, газ натекает на пламя со скоростью $\mathbf{U}_1$, нормальная проекция которой к фронту пламени равна нормальной скорости распространения пламени

$$u_1 = U_1 \sin\theta = u_n, \qquad (1.29)$$

где θ — угол между поверхностью пламени и направлением скорости набегающего на него потока газа. Касательная составляющая к фронту равна

$$v_1 = U_1 \cos\theta = u_n \operatorname{ctg}\theta. \qquad (1.30)$$

Как уже отмечалось выше, поле течения газа и, в частности, форма линий тока вблизи фронта пламени не являются инвариантными по отношению к преобразованию Галилея; в каждой конкретно выбранной системе координат они могут иметь различный вид. Однако уравнения теории горения и все эффекты теории, само собой разумеется, галилеевой инвариантностью обладают *.

Если, например, в случае плоского наклонного фронта пламени изменить систему координат — перейти в прямоугольную систему, движущуюся вдоль фронта пламени с постоянной скоростью, равной тангенциальной составляющей скорости потока, то в ней поле течения будет таким, какое мы уже рассматривали выше: плоский фронт пламени, на который под прямым углом натекает поток горючего газа. Поэтому, пользуясь инвариантностью явления, можно сразу утверждать, что тангенциальные составляющие скорости по обе стороны наклонного плоского фронта пламени одинаковы, а течение за наклонным плоским пламенем является безвихревым — потенциальным, несмотря на преломление линий тока на пламени в исходной системе координат.

Посмотрим, как преломляются линии тока на фронте пламени. В соответствии с условием сохранения потока массы (1. 17) нормальная компонента скорости газа при переходе через фронт пламени меняется в $\rho_0/\rho_b = \alpha$ раз, касательная составляющая остается неизменной, поэтому компоненты скорости за фронтом пламени равны

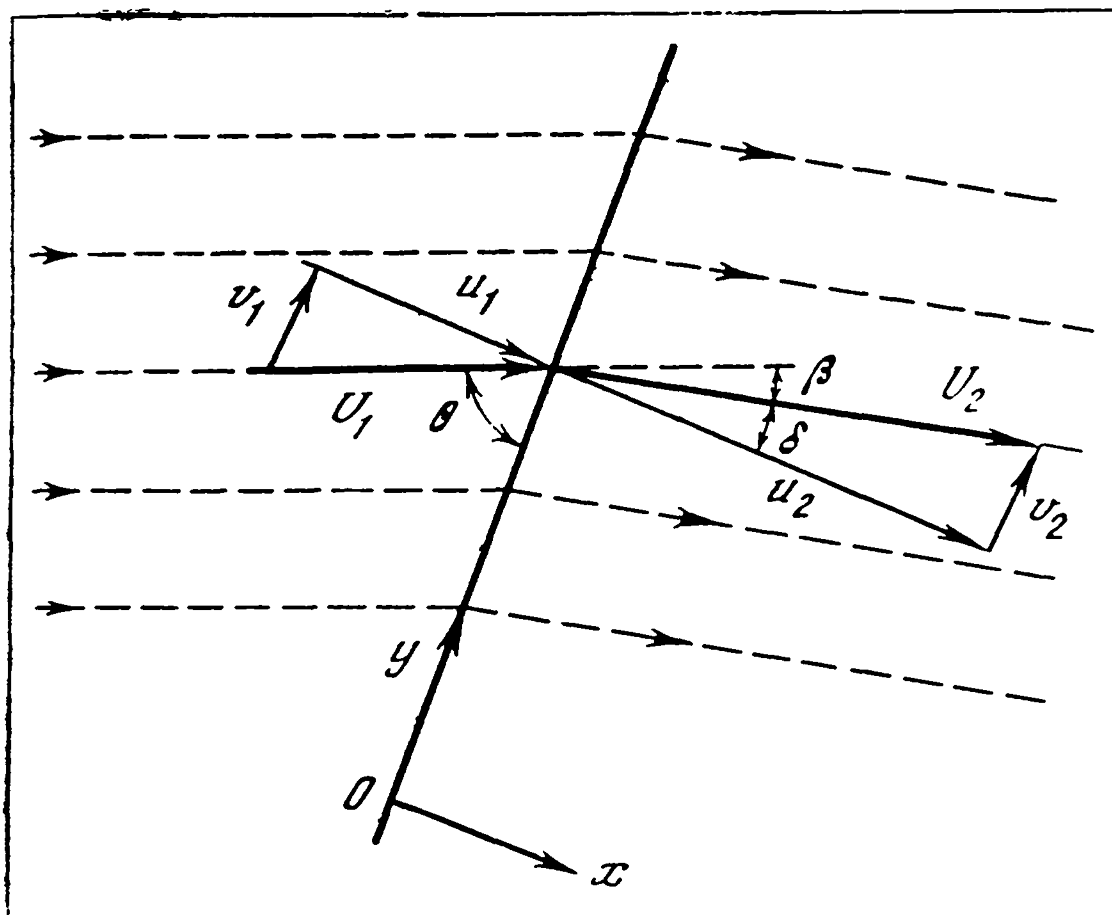
$$u_2 = \alpha u_n, \qquad v_2 = v_1 = u_n \operatorname{ctg}\theta. \qquad (1.31)$$

Заметим, что сохранение тангенциальной составляющей скорости при переходе через фронт пламени, полученное из соображений инвариантности, также следует из условия сохранения тангенциальной составляющей импульса, которое в пренебрежении вязкостью имеет вид

$$\rho_1 u_1 U_{1\tau} = \rho_2 u_2 U_{2\tau}, \qquad \text{т. е.} \quad U_{1\tau} = U_{2\tau}. \qquad (1.32)$$

Преломление линий тока (они показаны на рис. 6.7 пунктиром) на поверхности фронта горения удобно характеризовать величиной угла β между векторами $\mathbf{U}_1$ и $\mathbf{U}_2$. Установим зависимость угла отклонения β скорости потока от угла наклона пламени θ. Подставляя соотношения (1. 31) в равенство $\operatorname{tg}\delta = v_2/u_2$ (δ — угол между вектором скорости за фронтом пламени и нор-

* С другой стороны, глобальные свойства всего течения газа с учетом горения, как правило, не обладают такой инвариантностью, так как граничные условия — положение стенок сосуда, заданный поток через подводящие трубы и т. п. — выделяют определенную систему координат.



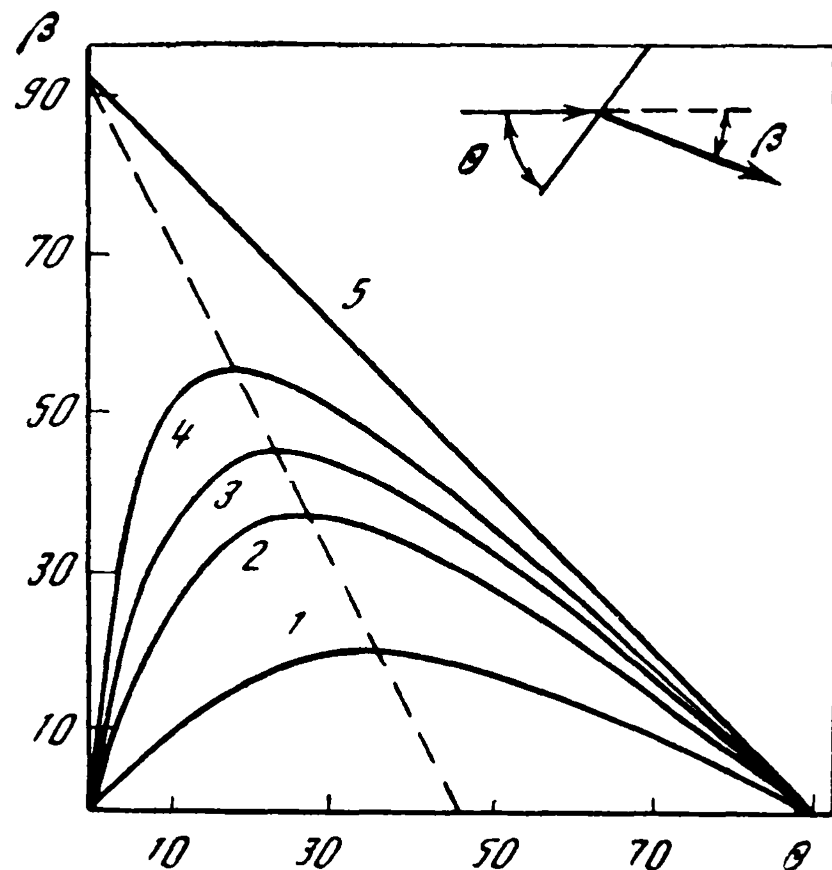


Рис. 6.7

Преломление линий тока (показаны пунктиром) на поверхности наклонного плоского фронта пламени, плоскость которого совпадает с осью y

Рис. 6.8

Зависимость угла отклонения скорости потока от угла наклона пламени
Кривые 1—5 соответствуют $\alpha=2, 4, 6, 10, \infty$

малью) и учитывая, что $\beta+\delta=90° - \theta$, получаем

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{\alpha - 1}{1+\alpha \operatorname{tg}^2\theta}\operatorname{tg}\theta. \qquad (1.33)$$

Видно, что по мере уменьшения угла наклона пламени от $\theta=90°$ до нуля отклонение потока сначала возрастает, а затем уменьшается. Исследуя выражение (1. 33) на экстремум, найдем, что максимальное значение угла отклонения

$$\operatorname{tg}\beta_{\max} = (\alpha - 1)/2\sqrt{\alpha} \qquad (1.34)$$

достигается при угле наклона

$$\operatorname{tg}\theta = 1/\sqrt{\alpha}. \qquad (1.35)$$

Зависимость угла отклонения скорости потока от угла наклона пламени при различных степенях расширения газа показана на рис. 6.8.

Скачок статического давления на наклонном плоском пламени, определяемый только изменением нормальной к фронту составляющей скорости, не зависит от угла наклона пламени к потоку и равен

$$P_1 - P_2 = \rho_1 u_1^2(\alpha - 1). \qquad (1.36)$$

Что же касается скачка давления торможения $\tilde{P}=P+{}^1/_2\rho U^2$, то он зависит от угла θ (через отношение $v_1/u_1=\operatorname{ctg}\theta$); простое вычисление дает

$$\tilde{P}_1 - \tilde{P}_2 = \frac{\alpha-1}{2}\rho_1 u_n^2\left(1+\frac{\operatorname{ctg}^2\theta}{\alpha}\right). \qquad (1.37)$$

Мы рассмотрели плоский фронт пламени, расположенный в поле течения газа с параллельными между собой линиями тока, но полученные соотноше-

ния локально применимы и к линии тока, пересекающей поверхность фронта пламени произвольного вида, в том числе распространяющегося в нестационарном поле течения.

Действительно, выделим элемент поверхности фронта пламени и свяжем с ним прямоугольную декартову систему координат (x, y, z), причем ось x направим по нормали к фронту пламени, а y и z — по касательным направлениям. Поскольку касательные составляющие скорости газа не меняются при пересечении фронта пламени (в силу сохранения тангенциальных составляющих импульса), то векторы скоростей $\mathbf{U}_1$ и $\mathbf{U}_2$ и нормаль лежат в одной плоскости. Раскладывая в этой плоскости векторы $\mathbf{U}_1$ и $\mathbf{U}_2$ на составляющие вдоль нормали (оси x) и вдоль касательных к фронту пламени в рассматриваемой точке, можно вывести соотношения, аналогичные приведенным выше для плоского наклонного стационарного пламени. При переходе к соседнему элементу поверхности ориентация всех векторов, естественно, изменяется. Если течение нестационарно, то ситуация меняется не только при переходе к другим элементам поверхности, но и с течением времени для каждого данного элемента.

Однако если пламя не плоское, то течение сгоревшего газа в общем случае вихревое, завихренность скорости $\mathbf{U}_2$ за фронтом пламени отлична от нуля даже в случае безвихревого движения газа перед фронтом пламени. Этот новый момент связан с тем, что вихрь зависит от соотношения условий на соседних участках пламени (от производных U), а не только от одного локального значения U в данной точке.

Горение быстрого потока в трубе. Режим идеального перемешивания

Представление фронта горения в виде поверхности газодинамического разрыва часто используется при изучении стационарного горения в трубе, когда горение в быстром потоке газа осуществляется при помощи специальных стабилизаторов (дежурных факелов пламени, плохообтекаемых тел и т. п.).

Разгон расширяющегося при горении газа требует, как мы уже видели на примере плоского фронта пламени, определенного перепада давления. Для плоского пламени этот перепад мал и его часто можно не принимать во внимание. При горении в трубе с потоком газа большой скорости площадь поверхности фронта пламени, вытянутого вдоль трубы, оказывается во много раз больше поперечного сечения трубы, и поэтому перепад давления, вызывающий ускорение всего газового потока, если его отнести к единице площади сечения трубы, оказывается существенно бóльшим, чем перепад давления на плоском пламени, и тем больше, чем больше отношение площади поверхности фронта пламени к площади сечения трубы. Расчет перепада давления при горении быстрого потока в трубе, процесса, который широко используется в современных камерах сгорания реактивных двигателей, является важным элементом теории горения в подобных устройствах, и на нем мы остановимся достаточно подробно, ограничиваясь, однако, прямой трубой постоянного сечения. Более полно этот вопрос рассмотрен в [4—6].

В простейшем случае, когда реакция протекает равномерно по всему сечению трубы в силу интенсивного перемешивания продуктов горения с исходной горючей смесью или в индукционном режиме, изменение давления оказывается линейной функцией от доли прореагировавшего вещества *. Дей-

* Теплоемкость считается не зависящей от температуры и одинаковой для исходных веществ и продуктов реакции, так же как и число молей. Рассматривается случай одной, притом необратимой, реакции. Обобщение на более сложные случаи не представляет

ствительно, составляя уравнение для средних величин (черта сверху означает усреднение по сечению трубы), имеем

$$\bar{\rho}\bar{u} = \rho_0 u_0 \qquad (1.38)$$

— уравнение сохранения потока массы и

$$P + \bar{\rho}\bar{u}^2 = P_0 + \rho_0 u_0^2 \qquad (1.39)$$

— уравнение сохранения импульса (здесь индексом 0 обозначены величины в начальном сечении трубы, знак усреднения над P не ставится, поскольку давление одинаково по всему сечению трубы).

Вводя определения средних величин температуры и плотности в рассматриваемом сечении

$$\bar{T} = (1 - \eta) T_0 + \eta T_b, \quad \bar{\rho} = \rho_0 T_0 / \bar{T}, \qquad (1.40)$$

где T_b — температура продуктов горения, η — доля прореагировавшего вещества (глубина протекания реакции по сечению трубы), получаем линейную зависимость

$$P = P_0 - \rho_0 u_0^2 (\alpha - 1) \eta \qquad (\alpha = \rho_0/\rho_b) \qquad (1.41)$$

(ρ_b — плотность продуктов горения).

Полный перепад давления в зоне горения достигается при $\eta = 1$, он равен

$$\Delta P = P_0 - P_1 = \rho_0 u_0^2 (\alpha - 1). \qquad (1.42)$$

Формула по своему виду похожа на ту, которая описывает перепад давления на плоском пламени (1. 36), но с тем отличием, что вместо характерного динамического напора пламени, величины малой, в (1. 42) фигурирует значительно бóльшая величина $\rho_0 u_0^2$ — динамический напор быстрого потока газа в трубе.

Рассмотрим теперь противоположный случай, когда перемешивания нет (см. работу [14] и последовавшие за ней работы [15], [16]).

Введем поверхность фронта пламени, отделяющую продукты горения от холодной горючей смеси; в быстром потоке эта поверхность вытянута вдоль трубы (рис. 6.9, поверхность AB). В каждом сечении трубы, в котором находится фронт пламени, продукты горения, движущиеся вблизи оси трубы, имеют бóльшую скорость, чем холодный газ, находящийся вблизи стенок. Для ускорения расширяющегося во фронте пламени газа требуется определенный перепад давления; в силу предположения о быстром горении осевая компонента скорости газа намного больше радиальной, так что и давление в каждом сечении трубы можно считать постоянным и учитывать его изменение только вдоль трубы. Итак, будем полагать, что движение продуктов горения и холодного газа происходит только вдоль трубы, а газ по-прежнему будем считать динамически несжимаемым (плотность зависит от температуры, но не от давления).

принципиальных трудностей и не приводит к качественным изменениям результата.

Приводимые ниже формулы остаются справедливыми и для случая, когда перемешивание и взаимодействие соседних объемов газа приводит к выравниванию их скорости и давления, но состав и температура меняются по сечению трубы. Поток представляет собой движущуюся мозаику сгоревших и несгоревших микрообъемов, отделенных поверхностями пламени. При полном перемешивании или в индукционном режиме ставить обозначения средних по сечению величин не нужно, так как в каждом сечении значения температуры, концентрации и других величин постоянны.

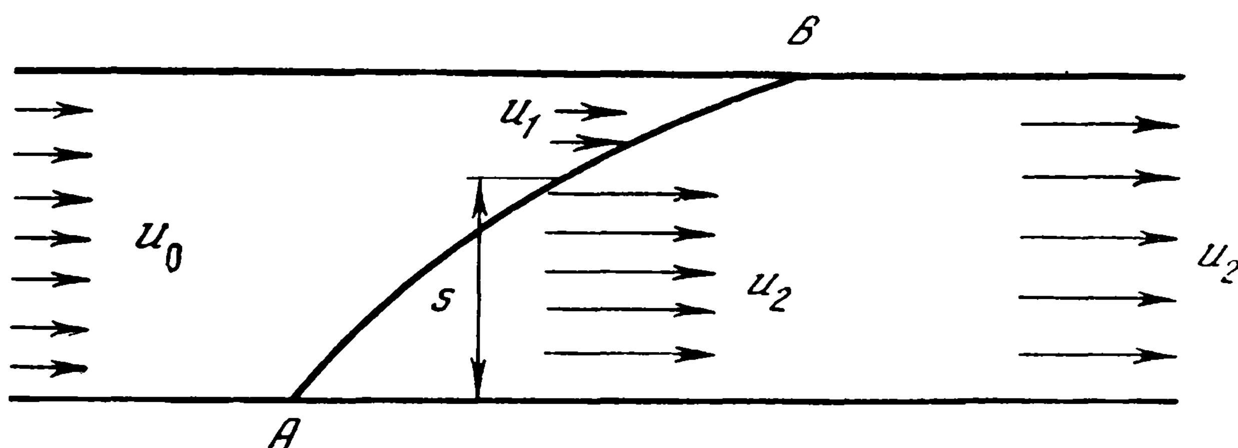


Рис. 6.9

Схема горения быстрого потока в трубе в режиме перемешивания продуктов сгорания
AB — поверхность фронта пламени

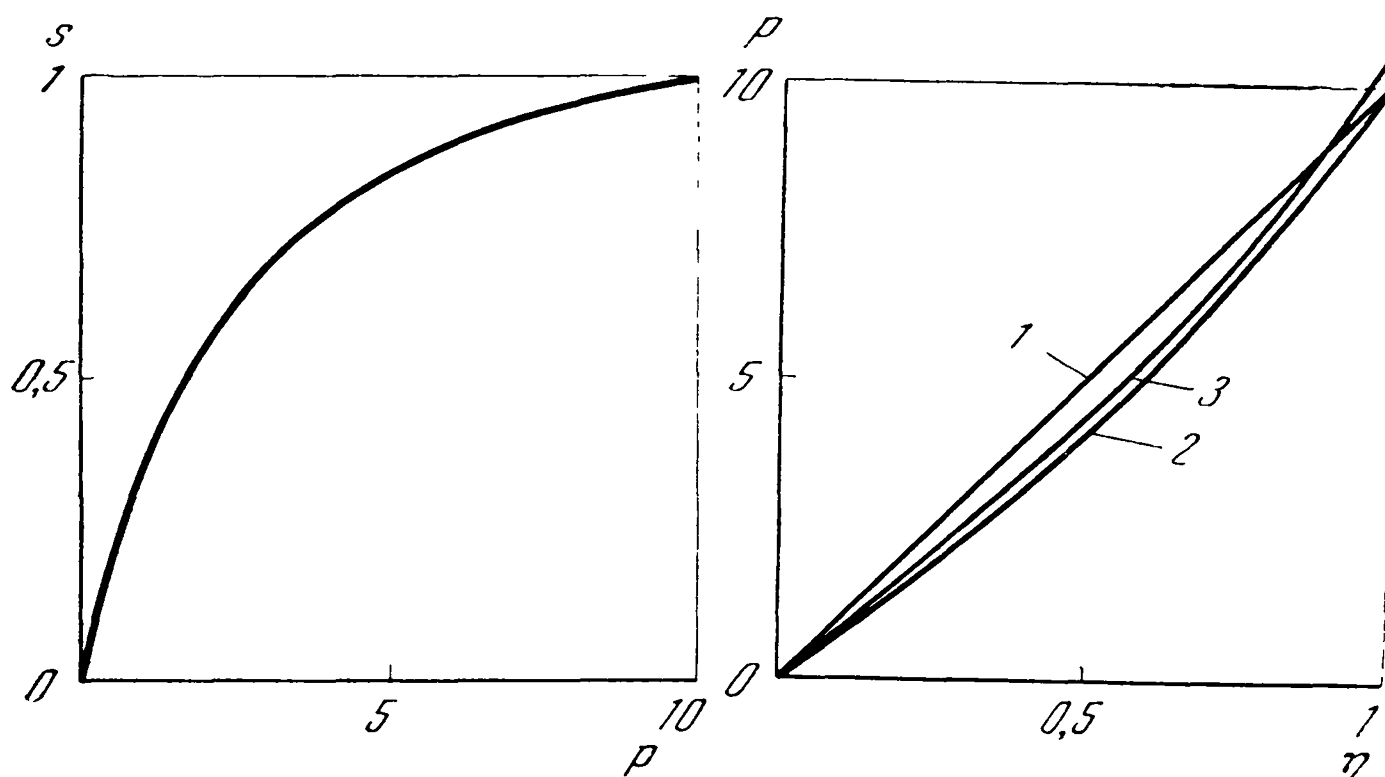


Рис. 6.10

Зависимость s (p) — решение уравнения (1. 46) для $\alpha=6$

Рис. 6.11

Зависимость давления от степени выгорания

Прямая *1* — результат расчета по простейшей схеме идеального перемешивания, кривая *2* — по схеме с перемешиванием продуктов горения, *3* — с учетом неравномерного течения продуктов горения

Напишем следующие простые соотношения — сохранение потока массы и импульса для всего сечения трубы и уравнение Бернулли для холодного газа:

$$\rho_0 u_0 = \rho_0 u_1 (1 - s) + \rho_b u_2 s, \tag{1.43}$$

$$P_0 + \rho_0 u_0^2 = P + \rho_0 u_1^2 (1 - s) + \rho_b u_2^2 s, \tag{1.44}$$

$$P_0 + {}^1/_2 \rho_0 u_0^2 = P + {}^1/_2 \rho_0 u_1^2. \tag{1.45}$$

Здесь s — доля сечения трубы, занятая продуктами сгорания, u_1 и u_2 — скорости движения холодного газа и продуктов горения в данном сечении трубы соответственно (см. рис. 6.9).

Из соотношений (1. 43)—(1. 45) можно получить квадратное уравнение для s, в котором s является функцией безразмерного перепада давления $p=(P_0 - P)/{}^1/_2 \rho_0 u_0^2$ и степени теплового расширения газа при горении α:

$$(\alpha - 1)(1 + p) s^2 - \left[2\alpha \sqrt{1+p}\left(\sqrt{1+p} - 1\right) - {}^1/_2 p\right] s +$$
$$+ \alpha\left(2 + p - 2\sqrt{1+p}\right) = 0. \tag{1.46}$$

Решение этого уравнения проиллюстрировано на рис. 6.10 для $\alpha=6$.

Определив функцию $s=s\,(p)$ из соотношений

$$u_1/u_0 = \sqrt{1+p}, \tag{1.47}$$

$$1 + \frac{1}{2} p = \left(\frac{u_1}{u_0}\right)^2 (1 - s) + \frac{1}{\alpha}\left(\frac{u_2}{u_0}\right)^2 s, \tag{1.48}$$

которые являются следствием уравнений (1. 43)—(1. 45), и соотношения*

$$\eta=\frac{\rho_b u_2}{\rho_0 u_0}s, \qquad (1.49)$$

находим последовательно u_1/u_0, u_2/u_0 и η как функции p. Зависимость давления от степени выгорания η отличается от линейной — на рис. 6.11 представлены в качестве примера результаты одного из расчетов для $\alpha=6$. Существенным моментом проведенного рассмотрения является учет изменения скорости движения холодного газа по трубе, связанного с разгоном продуктов горения.

Быстрое горение в трубе. Неравномерное течение продуктов горения

Рассмотренная в предыдущем разделе схема расчета обладает существенным недостатком. В ней полагалось, что все линии тока продуктов горения, где бы они ни начинались на фронте пламени, не отличаются друг от друга. Иными словами, предполагалось, что все продукты горения полностью перемешаны между собой, хотя они совершенно не перемешаны с холодной смесью. Такое предположение, особенно в ламинарном течении, представляется непоследовательным. Рассмотрим другой предельный случай — отсутствие перемешивания и вязкого взаимодействия между соседними струями продуктов горения.

Имеется существенное различие, например, между линией тока, расположенной на оси трубы, и линией тока, находящейся недалеко от стенки трубы. Если на частицу газа, движущуюся вдоль первой линии тока, перепад давления действует на большом отрезке трубы после ее сгорания — начиная от передней точки фронта пламени, то на частицу, движущуюся вдоль второй линии, воздействие перепада давления осуществляется, главным образом, до ее сгорания. Поэтому продукты горения, движущиеся по оси трубы, ускоряются больше, чем у стенок, в итоге за фронтом пламени возникает непрерывное распределение скорости по сечению трубы с максимумом в ее центре; оно изображено на рис. 6.12. Эта существенная особенность течения продуктов горения, не учтенная выше, связана с различием в константах в интегралах Бернулли, записанных для разных линий тока продуктов горения.

Поток продуктов горения за искривленным фронтом пламени оказывается вихревым, даже если движение холодной горючей смеси является потенциальным. Линии тока, преломляясь на искривленной поверхности газодинамического разрыва — фронте пламени, на котором увеличивается нормальная к фронту составляющая скорости и сохраняется касательная, приобретают завихренность. Величина завихренности зависит от локальных условий, при которых произошло пересечение частицей газа фронта пламени. Более подробно о расчете завихренности за искривленным фронтом пламени будет рассказано в следующем разделе.

Дадим теорию явления, учитывающую неравномерный характер течения продуктов горения (см. [14] и далее [15, 16]).

Наряду с интегралом Бернулли для холодного газа

$$P_0+{}^1/_2\rho_0 u_0^2=P'+{}^1/_2\rho_0\,[u_1\,(P')]^2 \qquad (1.50)$$

напишем интеграл Бернулли для продуктов горения, учитывая, что их ско-

* η определяется как доля сгоревшего вещества в общем потоке; при отличии u_1 и u_2 эта оговорка необходима.

рость зависит не только от давления P в данной точке, но и от давления P', при котором произошло сгорание (на поверхности фронта пламени):

$$P+{}^1/_2\rho_b u_2[(P,\ P')]^2=P'+{}^1/_2\rho_b[u_1(P')]^2. \quad (1.51)$$

Здесь считается, что на фронте пламени не изменяется скорость течения газа

$$u_2(P,\ P')|_{P=P'}=u_1(P'), \quad (1.52)$$

т. е. можно пренебрегать нормальной составляющей к фронту пламени компонентой скорости (нормальная скорость пламени мала по сравнению со скоростью газа) и полную величину скорости потока можно отождествлять с касательной составляющей. Другими словами, в данном случае поверхность пламени является газодинамическим скачком плотности, но не давления и скорости. Это приближение справедливо, если $u_n \ll u_1$, так что поверхность пламени во много раз больше сечения трубы.

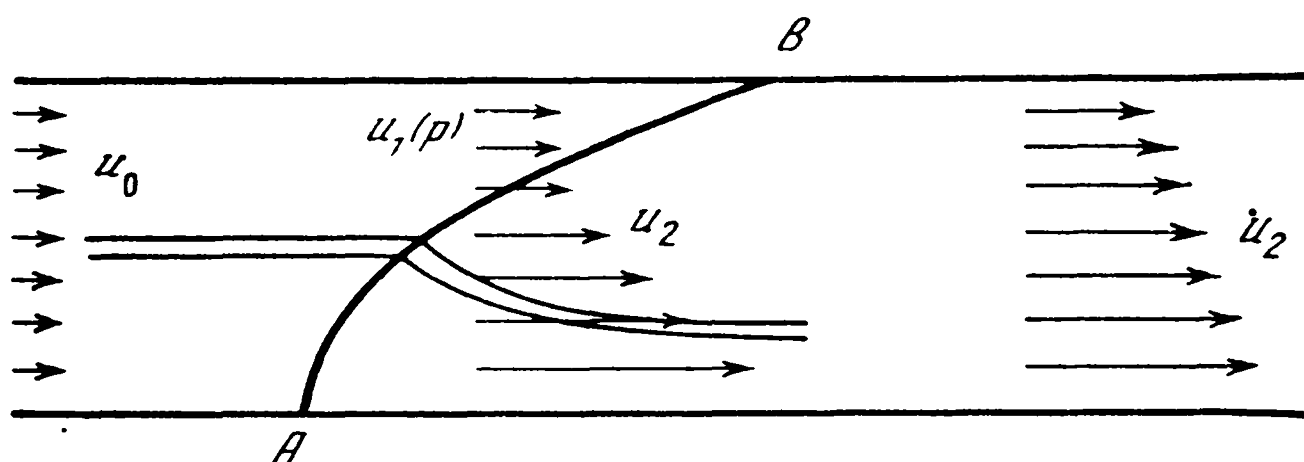


Рис. 6.12

Схема быстрого горения в трубе при учете неравномерного течения продуктов горения

AB — поверхность фронта пламени

В дополнении к соотношениям (1. 50)—(1. 52) следует учесть зависимость степени выгорания от изменения давления вдоль фронта пламени. С помощью равенства для приращений

$$d\eta=\frac{d\eta}{dP'}dP' \quad (1.53)$$

и связи между изменениями степени выгорания и площади сечения, занимаемой потоком продуктов горения

$$d\eta=\frac{\rho_b u_2(P,\ P')}{\rho_0 u_0}ds, \quad (1.54)$$

получим соотношение

$$s(p)=\int\limits_{P_0}^{P}\frac{\rho_0 u_0}{\rho_b u_2(P,\ P')}\frac{d\eta}{dP'}dP'. \quad (1.55)$$

Уравнение сохранения потока вещества запишем только для холодного газа

$$\rho_0 u_0\ [1-\eta(P)]=\rho_0 u_1(P)\ [1-s(P)]. \quad (1.56)$$

Исключая из соотношений (1. 50)—(1. 56) неизвестные величины, получаем интегральное уравнение Вольтерра второго рода для степени выгорания

$$\eta-\frac{1}{2(\alpha-1)}\int\limits_0^p\frac{\sqrt{1+p}\,\eta dy}{[1+p+\alpha(p-y)]^{3/2}}=\frac{\sqrt{1+p}-1}{\alpha-1}. \quad (1.57)$$

Решение этого уравнения можно получить стандартными методами. В работе [14] для его решения был использован метод рядов. Результаты расчета

представлены на рис. 6.11 (кривая 3). Она лежит почти вся между кривой, полученной для простейшей схемы, и кривой, рассчитанной без учета неравномерности течения продуктов горения. Полное сгорание достигается при большем перепаде давления по сравнению с предыдущими расчетами.

Зная зависимость η (P) можно, пользуясь соотношениями (1. 50)—(1. 56), рассчитать и все остальные неизвестные величины скорости u_1, u_2, долю сечения s как функции давления P (или безразмерного перепада p).

Отметим один важный вывод, следующий из проведенного рассмотрения. Зависимость давления от степени выгорания при быстром горении в трубе оказалась мало чувствительной к выбору схемы расчета, что позволяет считать ее в достаточной степени универсальной.

Приведенное выше приближенное решение задачи о горении потока горючего газа в трубе, как было показано Г. Г. Черным [15], является асимптотически точным решением общей системы уравнений гидродинамики, получающейся при стремлении к нулю отношения нормальной скорости пламени к скорости потока. В работе [16] указана простая формула, аппроксимирующая решение основного интегрального уравнения задачи. С ее помощью проведены вычисления для сжимаемого газа.

Фронт пламени — источник вихревых возмущений

Если горючий газ и продукты горения рассматривать как динамически несжимаемую, невязкую среду, то каждая частица газа сохраняет постоянными температуру, плотность, концентрацию химических компонент, энтальпию; они различны в холодном газе и продуктах горения, но постоянны в каждой из этих областей по разные стороны от фронта пламени.

При стационарном течении упомянутые величины постоянны также вдоль линий тока. Значение каждой из них на фронте пламени со стороны холодного газа равно ее значению на линии тока, приходящей в эту точку. За фронтом пламени — в продуктах горения — температура, плотность, концентрации, энтальпия сносятся по линиям тока со значениями, которые они приобретают на фронте пламени.

Вдоль линий тока при стационарном течении не меняется также давление торможения, т. е. имеет место уравнение Бернулли [17, 18]

$$\tilde{P} = P + {}^1/_2\rho U^2 = \text{const} = J. \qquad (1.58)$$

Константа в законе Бернулли различна в горючей смеси и в продуктах горения, так как давление торможения претерпевает скачок на фронте пламени. Найдем величину этого скачка.

Разложим скорость перед фронтом пламени на составляющую, параллельную и перпендикулярную фронту. Условие того, что пламя покоится, заключается в равенстве перпендикулярной к фронту составляющей скорости газа и нормальной скорости пламени.

Для струи (линии тока) горючего газа константа в законе Бернулли равна

$$J_1 = P_1 + {}^1/_2\rho_1 (u_n^2 + U_{1\tau}^2) \qquad (U_1^2 = u_n^2 + U_{1\tau}^2). \qquad (1.59)$$

За фронтом пламени

$$J_2 = P_2 + {}^1/_2\rho_2 u_2^2 + {}^1/_2\rho_2 U_{2\tau}^2. \qquad (1.60)$$

Так как в силу законов сохранения

$$u_2 = u_n\rho_1/\rho_2, \qquad P_2 = P_1 - \rho_1 u_n^2 [(\rho_1/\rho_2) - 1], \qquad (1.61)$$

то (1. 60) приобретает вид

$$J_2 = J_1 - {}^1/_2\Delta p - {}^1/_2 (\rho_1 - \rho_2)\, U_\tau^2 \qquad (U_{1\tau} = U_{2\tau}). \qquad (1.62)$$

Здесь $\Delta p = \rho_1 u_n^2 [(\rho_1/\rho_2) - 1]$ — падение давления во фронте пламени, т. е. величина, полностью определяемая свойствами горючей смеси.

В ряде важных случаев можно предположить, что движение холодного газа является безвихревым; как известно, при этом константа в интеграле Бернулли одинакова для разных линий тока. Следовательно, константа J_1 является постоянной величиной во всем объеме, занятом холодным газом *. В продуктах горения константа Бернулли J_2 различна, поскольку вдоль фронта меняется величина тангенциальной скорости газа U_τ.

Как известно (см. [12, 17, 18]), в двумерном течении (в плоскости x, y) вихрь, имеющий только одну компоненту (вдоль оси z), выражается через производную

$$\Omega = \frac{dJ}{d\psi}, \tag{1.63}$$

где ψ — функция тока, постоянная вдоль линии тока:

$$\rho u_x = -\frac{\partial\psi}{\partial y}, \qquad \rho u_y = \frac{\partial\psi}{\partial x} \tag{1.64}$$

(u_x и u_y — составляющие скорости в x- и y-направлениях соответственно). Каждой линии тока соответствует определенное значение ψ.

Итак, движение газа за фронтом пламени становится вихревым. Значение циркуляции скорости вдоль контура, состоящего из частиц газа, сохраняется в движущихся продуктах горения. Таким образом, возникает еще одна величина, которая переносится потоком газа так же, как энтропия и химический состав. В случае плоского течения несжимаемой жидкости вдоль линии тока сохраняется величина $\Omega = (\mathrm{rot}\,\mathbf{U})_z$, т. е. $\partial U_x/\partial y - \partial U_y/\partial x$. В осесимметричном движении (координаты r и φ в плоскости и z по оси) с U_r, $U_z \neq 0$, $U_\varphi = 0$ при симметричной форме фронта пламени отлична от нуля φ-компонента вихря, и сохраняется величина $r\,(\mathrm{rot}\,\mathbf{U})_\varphi = r\,(\partial U_r/\partial z - \partial U_z/\partial r)$.

Чтобы рассчитать порождаемую пламенем завихренность, необходимо знать форму фронта пламени и поле течения холодного газа перед пламенем **. Несмотря на то, что завихренность в газе возникает внутри фронта пламени, где действуют силы вязкости и не выполняется условие баротропности течения, суммарный эффект внутренних процессов может быть рассчитан из общих свойств течения идеального газа. Завихренность зависит от потока газа перед фронтом пламени и коэффициента расширения α и не зависит от вязкости газа, когда число Рейнольдса потока в целом велико. Ситуация здесь во многом похожа на ту, которая возникает при расчете изменения энтропии в ударных волнах: изменение энтропии фактически обязано действию вязкости внутри ударной волны и тем не менее может быть подсчитано из общих условий сохранения на газодинамическом скачке.

Величина завихренности, порождаемой фронтом пламени, — локальная характеристика фронта и, чтобы ее вычислить, следует рассмотреть некоторый элемент поверхности фронта и воспользоваться стационарными уравнениями газодинамики для описания движения газа вблизи этого элемента (в малой области течение можно считать квазистационарным).

* Напомним, что все рассуждения относятся к той системе координат, в которой течение стационарно.

** Отметим, что вихрь может порождаться и на плоском участке фронта. Ярким примером является плоское пламя в потоке с градиентом скорости, рассмотренное в § 7 главы 4. Нетрудно проследить, что за фронтом пламени возникает вихревое движение.

Ограничимся исследованием плоского течения вблизи фронта пламени. Вихрь рассчитывается по формуле (1. 63), которая наглядно демонстрирует тот важный факт, что значение завихренности на каждой линии тока постоянно в холодном газе и продуктах горения (но изменяется скачком при переходе через фронт пламени из-за разрыва величины давления торможения $\tilde{P}$).

Давление торможения за фронтом пламени и перед ним связано соотношением (1. 37). Дифференцируя его по ψ и используя (1. 63), получим связь между величинами завихренности по обеим сторонам фронта пламени

$$\Omega_2 = \Omega_1 - \frac{a-1}{2a} \rho_1 u_n^2 \frac{d(\mathrm{ctg}^2\theta)}{d\psi}. \qquad (1.65)$$

Как видно, величина завихренности в продуктах сгорания зависит от завихренности в исходной смеси и от изменения вдоль фронта пламени угла θ между фронтом пламени и линией тока, приходящей к фронту. Последнее слагаемое описывает возникновение завихренности в продуктах горения на пламени, сохраняющееся и тогда, когда поле течения перед фронтом потенциально. В дальнейшем будем рассматривать только этот случай ($\Omega_1=0$).

Чтобы дать физическую интерпретацию явления возникновения завихренности на фронте пламени, преобразуем соотношение (1. 65). Поскольку $\mathrm{ctg}\,\theta = U_{1\tau}/u_n$, а тангенциальную составляющую скорости в холодном газе можно выразить через статическое давление и давление торможения посредством уравнения Бернулли

$${}^1/_2\rho_1 U_{1\tau}^2 + {}^1/_2\rho_1 u_n^2 = \tilde{P} - P_1, \qquad (1.66)$$

производную от угла в правой части (1. 65) можно записать в виде

$$\frac{1}{2}\rho_1 u_n^2 \frac{d(\mathrm{ctg}^2\theta)}{d\psi} = -\frac{dP_1}{d\psi}, \qquad (1.67)$$

где производная в правой части берется вдоль фронта пламени. Учтем теперь, что статическое давление P_1 является функцией положения точки в плоскости потока, а не только функцией от ψ. Если через μ обозначить координату вдоль линии тока, а ν отсчитывать по нормали к ней, то

$$\frac{dP_1}{d\psi} = \frac{\partial P_1}{\partial \nu}\frac{\partial \nu}{\partial \psi} + \frac{\partial P_1}{\partial \mu}\frac{\partial \mu}{\partial \psi} = \frac{1}{\rho_1 U_1}\frac{\partial P_1}{\partial \nu} + \frac{\partial P_1}{\partial \mu}\frac{\partial \mu}{\partial \psi}. \qquad (1.68)$$

Из интеграла Бернулли дифференцированием вдоль линии тока находим

$$\frac{\partial P_1}{\partial \mu} = -\rho_1 U_1 \frac{\partial U_1}{\partial \mu}. \qquad (1.69)$$

Подставляя (1. 69) в (1. 67) и замечая, что

$$\rho_1 U_1 \frac{\partial U_1}{\partial \mu}\frac{\partial \mu}{\partial \psi} = \frac{\partial \psi}{\partial \nu}\frac{\partial U_1}{\partial \mu}\frac{\partial \mu}{\partial \psi} = \frac{\partial U_1}{\partial \nu}, \qquad (1.70)$$

получаем формулу

$$\frac{dP_1}{d\psi} = -\frac{\partial U_1}{\partial \mu} + \frac{1}{\rho_1 U_1}\frac{\partial P_1}{\partial \nu}. \qquad (1.71)$$

Из теории установившихся плоских движений идеальной жидкости известно, что

$$\frac{\partial P_1}{\partial \nu} = -\frac{\rho_1 U_1^2}{R_c}, \qquad (1.72)$$

где R_c — радиус кривизны линии тока.

Окончательно, используя (1. 66), (1. 71), (1.72), формулу (1. 65) можно переписать в виде

$$\Omega_2 = \Omega_1 - \frac{\alpha - 1}{\alpha}\left(\frac{U_1}{R_c} + \frac{\partial U_1}{\partial \mu}\right). \quad (1.73)$$

Таким образом, чтобы найти завихренность в продуктах горения по полю течения горючего газа вблизи фронта пламени, необходимо знать кривизну линий тока при пересечении фронта пламени (первое слагаемое) и скорость расширения трубок тока, которая описывается вторым слагаемым в скобках, членом $\partial U_1/\partial \mu$. Подчеркнем, что кривизна линий тока холодного газа и расширение трубок тока обусловлены всей газодинамикой течения вблизи фронта пламени; их величина зависит, в частности, от того, что происходит за фронтом пламени, в продуктах горения. Формула (1. 73) получена в работе Эммонса (H. W. Emmons) и сотрудников (см. [12]).

§ 2. Горение в закрытых сосудах. Махе́-эффект

Отличие горения при постоянном объеме от горения при постоянном давлении. Средняя температура и давление в закрытом сосуде

Горение в закрытых сосудах сопровождается повышением давления. Если в открытом пространстве нагреваемый при горении газ имеет возможность свободно расширяться и на работу расширения идет часть выделившегося в химической реакции тепла, то в закрытых сосудах стенки препятствуют расширению газа и все тепло химической реакции идет только на увеличение внутренней энергии газа. Вследствие повышения давления в закрытых сосудах горение происходит с более сильным возрастанием температуры, чем при выгорании той же массы горючего вещества и того же состава в открытом пространстве, при постоянном давлении.

Если реакция с выделением тепла прошла до полного своего завершения равномерно по всему объему сосуда и через стенки сосуда тепло не отводилось (или теплопотери малы), то температуру в продуктах горения в постоянном объеме T_{bv} можно рассчитать, приравнивая начальную полную (физическую+химическую) внутреннюю энергию горючей газовой смеси E_1 внутренней энергии продуктов горения E_2:

$$E_1(T_0) = E_2(T_{bv}), \quad (2.1)$$

где

$$E_1 = \int_0^T c_v dT + Qa_0, \qquad E_2 = \int_0^T c_v dT, \quad (2.2)$$

Q — тепловой эффект реакции, a_0 — концентрация горючего вещества, к которому отнесен тепловой эффект реакции, T_0 — исходная температура, одинаковая по всему объему сосуда, c_v — теплоемкость при постоянном объеме.

Если положить c_v=const, то соотношение (2. 2) можно записать в виде

$$T_{bv} = T_0 + Qa_0/c_v. \quad (2.3)$$

Сравним этот расчет с расчетом температуры продуктов горения при постоянном давлении. Температура горения T_b при распространении пламени

в открытом пространстве определяется из условия равенства начальной полной энтальпии горючего газа и энтальпии продуктов горения

$$H_1(T_0)=H_2(T_b), \tag{2.4}$$

$$H_1(T_0)=\int\limits_0^{T_0} c_p dT + Qa_0, \qquad H_2(T_b)=\int\limits_0^{T_b} c_p dT$$

(c_p — теплоемкость при постоянном давлении).

Так как $H=E+PV$, то (2. 4) можно также переписать в виде

$$E_1(T_0)=E_2(T_b)+P(V_2-V_1). \tag{2.5}$$

Из этого соотношения видно, что в случае P=const тот же запас полной внутренней энергии, что и в формуле (2. 1), потрачен на увеличение внутренней энергии продуктов горения (первое слагаемое) и на работу расширения газа (второе слагаемое), которая всегда положительна, так как $V_2>V_1$. Поэтому T_b всегда меньше T_{bv}.

Если положить c_p=const, то из формулы (2. 5) следует, что температура горения при постоянном давлении равна

$$T_b=T_0+Qa_0/c_p \tag{2.6}$$

и отношение изменений температуры при горении в закрытом сосуде и при постоянном давлении больше единицы

$$\frac{T_{bv}-T_0}{T_b-T_0}=\frac{c_p}{c_v}=\gamma>1 \tag{2.7}$$

(γ — показатель адиабаты).

Соотношением (2. 2) или соотношением (2. 3) в случае c_v=const (т. е. если c_v не только не зависит от температуры, но еще и одинакова как для горючей смеси, так и для продуктов горения) можно пользоваться также для расчета текущей, средней по пространству температуры газа в закрытом сосуде, которая достигается после выгорания определенной доли горючего вещества. Например, из (2. 2)

$$\bar{T}=T_0+\frac{Q}{c_v}(a_0-a) \tag{2.8}$$

(a — текущее значение концентрации горючего вещества) или

$$\frac{\bar{T}-T_0}{T_{bv}-T_0}=\eta=1-\frac{a}{a_0} \tag{2.9}$$

(η — доля выгоревшего вещества).

Из уравнения состояния* $\bar{P}=MR\bar{T}/V_0$ (V_0 — объем сосуда, M — масса смеси) после этого можно рассчитать среднее давление в сосуде, которое оказывается линейной функцией доли выгоревшего вещества

$$P=\frac{MR}{V_0}[T_0+\eta(T_{l\bullet}-T_0)]. \tag{2.10}$$

Текущая средняя температура в сосуде совпадает с истинной, если химическая реакция и, следовательно, выделение тепла происходит одинаково по всему объему сосуда. Но чаще всего горение инициируется всосуде локально,

* Здесь сделано дополнительное предположение о том, что можно пренебречь изменением молекулярного веса при горении.

от какого-то источника поджигания и затем уже распространяется по всему объему не сразу, а с определенной скоростью.

Для того чтобы иметь представление о характерных величинах температур, сделаем оценочный численный расчет в предположении, что $T_0=300$ K, $c_v=5$ кал/моль·град, $c_p=7$ кал/моль·град, $\gamma=1,4$ (газ двухатомных молекул), $Qa_0=14\,000$ кал/моль. Для этих данных температура горения при постоянном давлении

$$T_b=T_0+Qa_0/c_p=2300\text{ K}, \qquad (2.11)$$

а температура горения при постоянном объеме

$$T_{bv}=T_0+Qa_0/c_v=3100\text{ K}, \qquad (2.12)$$

т. е. на 800° выше.

Для реальных горючих смесей разность температур гораздо меньше, так как уже при температуре порядка одной тысячи градусов заметно возрастает теплоемкость, особенно у трехатомных продуктов горения, H_2O и CO_2. При еще более высокой температуре большую роль играет диссоциация продуктов горения, что требует затрат тепла. При равном начальном давлении сгорание в замкнутом сосуде сопровождается повышением давления, что подавляет диссоциацию; это обстоятельство также приводит к большей величине T_{bv} по сравнению с T_b.

Послойное горение в закрытом сосуде. Эффект Махе

Если по сосуду от источника поджигания распространяется пламя, то скорость выгорания определяется скоростью распространения пламени, и давление в каждый момент времени успевает выравниваться по всему сосуду, поскольку скорость пламени значительно меньше скорости звука. Можно сказать, что горение в каждый момент идет в тонком слое: фронт пламени имеет конечную толщину. Реагирует один слой за другим. В отличие от химической реакции, протекающей во всем объеме одинаково в каждый момент времени, такое горение можно назвать послойным.

Из-за послойного горения в закрытых сосудах возникает неоднородное состояние продуктов горения. Явление это связано с тем, что конечная (после горения) величина температуры элементарного объема, заполненного продуктами горения, зависит не только от конечного давления в сосуде, но и от того давления, при котором произошло сгорание данного объема. Температура газа меняется в силу двух причин: из-за тепловыделения при химическом превращении и из-за адиабатического сжатия в силу общего роста давления.

В общем случае произвольный объем газа, сгорающий в какой-то промежуточный момент времени (между началом и концом процесса) сперва сжимается до реакции, затем реагирует и нагревается и далее снова сжимается (уже находясь в состоянии продуктов горения) в ходе дальнейшего повышения давления. Элемент объема газа, который сгорел в начале процесса недалеко от источника поджигания, принимает температуру продуктов горения при том давлении, при котором он сгорел, а затем его температура растет из-за поджатия соседними элементами газа, причем сжатие осуществляётся от давления сгорания до конечного давления, достигаемого после полного завершения горения. Напротив, элемент объема газа, сгоревший к концу процесса, сначала сжимался, но после горения не испытывает дополнительного сжатия и не изменяет свою температуру; поэтому его температура определяется только теплотой горения и исходным состоянием горючего газа.

Однако исходное состояние элемента горючего газа, сгорающего последним, также отлично от начального (до горения) состояния горючей смеси — из-за сжатия меняется и его температура, однако это изменение не так велико, как в случае нагретых до высокой температуры продуктов горения. В результате после выгорания всей горючей смеси в закрытом сосуде разные объемы газа имеют различную температуру: более высокую — сгоревшие первыми и затем адиабатически сжатые до конечной температуры и низкую — сгоревшие последними после предварительного поджатия. Эффект неравномерности температуры носит название эффекта Махé (H. Maché), он впервые был описан Махé и Фламмом (L. Flamm) [19].

Особенно ярко Махé-эффект проявляется при горении газа в сферическом сосуде с зажиганием в центре сферы. В этом случае движение газа, связанное с его горением, не вызывает перемешивания.

Первым сгорает газ в центре сосуда. Повышение его температуры при сжатии увеличивает его излучение, что иногда выглядит на фотографии как вторичная вспышка в центре сосуда, совпадающая по времени с моментом сгорания газа у стенки. До работы [19], а также в ряде работ после ее появления, некоторые авторы связывали эту вспышку с предположением о двух стадиях химической реакции в центре сосуда, что справедливо лишь в редких специфических случаях.

С различием в условиях сгорания горючих веществ при постоянном объеме и постоянном давлении столкнулись специалисты, занимавшиеся расчетами давления пороховых газов в артиллерийских системах. При расчете давления сгорания в замкнутом объеме они справедливо использовали температуру горения при постоянном объеме (в действительности T_{bv} есть средняя температура в этом случае). Впоследствии, когда понадобилось проводить расчеты реактивных пороховых снарядов, в которых в течение сгорания порохового заряда давление поддерживается постоянным и температура газов очевидно равна T_b, по инерции была предложена неверная схема процесса: полагалось, что сначала при мгновенном сгорании реализуется температура T_{bv} и газ имеет начальную плотность пороха, а затем при последующем расширении газа температура снижается до T_b.

В действительности, дело обстоит иначе, и это наглядно проявляется также при горении в закрытом объеме. Каждый элемент горючего сгорает при постоянном давлении (разные элементы газа — при разных давлениях) и приобретает температуру горения при постоянном давлении, а затем его температура увеличивается из-за адиабатического поджатия соседними элементами газа. В результате по выгорании всего горючего вещества средняя температура продуктов горения станет равной температуре горения при постоянном объеме. Но разные области газа при этом будут нагреты до различной температуры — сгоревшие первыми — до более высокой, а сгоревшие в конце процесса — до меньшей.

В простейшем виде эффект Махé проявляется при горении конденсированного вещества, например пороха, начальная температура которого не изменяется при повышении давления (при давлениях от 1 до 10^4 атм — конденсированное вещество практически несжимаемо). Температура горения пороха поэтому постоянна, и адиабатически поджимаются только газообразные продукты горения. Давление в сосуде пропорционально массе сгоревшего пороха M:

$$P = bM \tag{2.13}$$

(b — константа пропорциональности). Уравнение адиабаты для частиц газа, появляющихся в момент, когда уже выгорела некоторая доля вещества

$$T = T_b (P/P')^{(\gamma-1)/\gamma} \tag{2.14}$$

(здесь T_b — температура горения пороха при постоянном давлении (T_b=const), P' — давление, при котором сгорела рассматриваемая частица вещества), можно переписать в виде

$$T = T(M,\ M') = T_b (M/M')^{(\gamma-1)/\gamma}. \tag{2.15}$$

Здесь $T(M,\ M')$ — температура частицы, сгоревшей после того, как ранее сгорела масса M' в момент времени соответствующий сгоранию массы M ($M \geqslant M'$). Таким образом, чем раньше образовались продукты горения пороха, тем более высокую температуру они имеют в рассматриваемый момент времени, характеризуемый определенной степенью выгорания порохового заряда.

Найдем теперь среднюю температуру продуктов горения:

$$\bar{T} = \frac{1}{M}\int_0^M T(M,\ M')\,dM' = T_b \int_0^1 (M/M')^{(\gamma-1)/\gamma} d(M'/M) =$$

$$= T_b \int_0^1 y^{-(\gamma-1)/\gamma} dy = \gamma T_b = T_{bv} = \text{const} \tag{2.16}$$

(считаем, что $T_0 \ll T_b$, $T_0 \ll T_{bv}$).

Таким образом, несмотря на неравномерность распределения температуры в объеме сосуда, среднее значение температуры продуктов горения в сосуде сохраняется постоянным в течение всего процесса горения. Если теплоемкость и γ постоянны, то средняя температура $\bar{T}$ в точности равна температуре продуктов горения при постоянном объеме.

Еще раз подчеркнем, что если бы порох горел при постоянном давлении, например в ракетной камере сгорания, то температура продуктов горения была бы ниже и равнялась T_b.

Махé-эффект при горении газа. Случай постоянных и одинаковых показателей адиабаты для горючего газа и продуктов горения

При горении газов теория Махé-эффекта чуть сложнее в связи с тем, что необходимо рассчитывать изменение температуры объема горючего газа до горения вследствие его адиабатического поджатия. Самые простые соотношения получаются, если предположить, что теплоемкость всего газа, как холодного, так и продуктов горения, одинакова и постоянна и не зависит от температуры. В этом случае давление в сосуде, как и при горении пороха, линейно зависит от доли выгоревшего вещества, независимо от того, как распространялось горение по сосуду. Действительно, напишем выражение для тепловой энергии всего газа, заключенного в сосуде:

$$E_h = \int_M c_v T dM \tag{2.17}$$

(здесь M — полная масса газа в сосуде, значок у интеграла означает, что интегрирование ведется по всей массе). С другой стороны, из уравнения со-

стояния газа, написанного в дифференциальной форме для массы dM, находящейся в малом объеме dV:

$$dV = \frac{RT}{P} dM, \tag{2.18}$$

имеем

$$V_0 = \frac{R}{P} \int_M T dM. \tag{2.19}$$

Здесь V_0 — объем сосуда, R — газовая постоянная, одинаковая для всего газа (молекулярный вес горючей смеси и продуктов сгорания считаем одинаковыми, чтобы упростить формулы). Таким образом, при c_v=const получаем из (2. 17) и (2. 19) соотношение

$$P = \frac{R}{c_v V_0} E_h, \tag{2.20}$$

которое показывает, что давление пропорционально тепловой энергии газа в сосуде, независимо от того, как она распределена по сосуду, равномерно или неравномерно.

В силу закона сохранения энергии при адиабатическом процессе (без потерь в стенки сосуда) сумма тепловой E_h и химической энергии E_c в любой момент времени постоянна и равна начальной

$$E_h + E_c = \text{const} = E_h^0 + E_c^0. \tag{2.21}$$

Если ввести долю выгоревшего вещества η, то химическая энергия в некоторый данный момент времени связана с начальной ее величиной

$$E_c = E_c^0 (1 - \eta) \tag{2.22}$$

и соотношение (2. 20) может быть записано в виде

$$P = \frac{R}{V_0 c_v} E_h^0 + \frac{R}{V_0 c_v} \eta E_c^0. \tag{2.23}$$

Если учесть, что при $\eta=0$ давление равно начальному давлению $P=P_0$, а при $\eta=1$ $P=P_b$ — конечному, то уравнение (2. 23) принимает вид

$$P = P_0 + (P_b - P_0)\eta = P_0 [1 + (\varepsilon - 1)\eta]. \tag{2.24}$$

Здесь $\varepsilon = P_b/P_0 = T_{bv}/T_0$ — отношение давления по окончании горения к начальному.

Найдем теперь соотношение, определяющее температуру продуктов горения как функцию доли выгоревшего горючего вещества.

Объем V_1 и температуру T_1 несгоревшей смеси, поступающей во фронт пламени после того как произошло поджатие исходной горючей смеси, можно связать с долей уже сгоревшего газа η в момент сгорания данной частицы. В начальный момент времени (при поджигании) масса несгоревшего газа $(1-\eta)M$ занимала в сосуде объем $(1-\eta)V_0$ при давлении P_0 и температуре T_0. По достижении давления P' объем этой массы газа в соответствии с уравнением адиабаты стал равным

$$V_1(\eta) = (1 - \eta) V_0 (P_0/P')^{1/\gamma} = V_0 (1 - \eta) [1 + \eta(\varepsilon - 1)]^{-1/\gamma}, \tag{2.25}$$

а температура поднялась до

$$T_1(\eta) = T_0 (P'/P_0)^{(\gamma-1)/\gamma} = T_0 [1 + \eta(\varepsilon - 1)]^{(\gamma-1)/\gamma}. \tag{2.26}$$

С этой температурой горючий газ и поступает во фронт пламени в момент, когда сгорает η-я часть всей массы горючего.

Температура продуктов горения, оттекающих от фронта пламени в момент времени, когда выгорела η-я доля массы газа и давление поднялось до P', равна

$$T = T_1 + Qa_0/c_p = T_0 (P'/P_0)^{(\gamma-1)/\gamma} + Qa_0/c_p = T_0\left[(P'/P_0)^{(\gamma-1)/\gamma} + \frac{\varepsilon-1}{\gamma}\right] = \\ = T_0 \{[1+\eta(\varepsilon-1)]^{(\gamma-1)/\gamma} + (\varepsilon-1)/\gamma\}. \quad (2.27)$$

Здесь, как и раньше, c_p — теплоемкость при постоянном давлении, которую в соответствии со сделанным ранее предположением $c_v = \text{const}$ будем считать постоянной.

Из-за последующего сжатия продуктов горения от давления P' до давления P их температура еще увеличится и станет равной

$$T = T_0\left[\left(\frac{P'}{P_0}\right)^{\gamma-1/\gamma} + \frac{\varepsilon-1}{\gamma}\right]\left(\frac{P}{P'}\right)^{\gamma-1/\gamma} = T_0\left[\left(\frac{P}{P_0}\right)^{\gamma-1/\gamma} + \frac{\varepsilon-1}{\gamma}\left(\frac{P}{P'}\right)^{\gamma-1/\gamma}\right]. \quad (2.28)$$

Максимум температуры продуктов горения достигается при $P' = P_0$, а минимум — при $P' = P_b$, т. е. максимальная температура у элементов газа, сгоревших первыми, а минимальная — у сгоревших последними. Максимальное же значение температуры за весь процесс горения реализуется в самом конце горения — по достижении максимального давления $P/P_0 = \varepsilon$ и в тех частицах газа, которые сгорели первыми — при $P' = P_0$. Это значение равно

$$T_{max} = T_0 \varepsilon^{\gamma-1/\gamma} [1 + (\varepsilon-1)/\gamma] \quad (2.29)$$

— ср. с минимальным значением температуры в частицах, сгоревших при $P/P_0 = \varepsilon$ и $P' = P$, —

$$T_{min} = T_0 [\varepsilon^{\gamma-1/\gamma} + (\varepsilon-1)/\gamma]. \quad (2.30)$$

Если взять для оценки значения $T_0 = 300$ К, $\varepsilon = 10$, $\gamma = 1{,}4$, $c_v = 5$ кал/моль×град, $c_p = 7$ кал/моль·град, $Qa_0 = 14000°$ кал/моль, то

$$T_{max} - T_{min} = T_0 \frac{\varepsilon-1}{\gamma}(\varepsilon^{(\gamma-1)/\gamma} - 1) = 1795 \text{ К}. \quad (2.31)$$

При этом $T_b = 2300$ К, $T_{bv} = \bar{T} = 1{,}4 T_b = 3220$ К, $T_{max} = 4300$ К, $T_{min} = 2510$ К. В действительности из-за диссоциации и роста теплоемкости максимальная температура ниже 4300 К.

Теорию Махе́-эффекта легко можно обобщить на случай, когда горючая смесь и продукты горения, будучи совершенными газами, имеют различные постоянные показатели адиабаты ($\gamma_1 \neq \gamma_2$). Однако расчет с постоянными γ_1 и γ_2 не учитывает диссоциацию в продуктах горения — эффект, как правило, значительный, так как при горении в закрытых сосудах достигаются высокие температуры. Диссоциация существенно зависит от давления; увеличение давления в сосуде по мере выгорания горючей смеси подавляет диссоциацию в продуктах горения непосредственно вблизи фронта горения и способствует тем самым увеличению эффективной теплоты горения. В областях газа, сгоревших первыми, рост температуры с повышением давления вследствие Махе́-эффекта, напротив, приводит к более сильной диссоциации: тепло идет на разрыв химических связей. Таким образом, диссоциация по объему сосуда происходит неравномерно. Если аппроксимировать поведение диссоциирующего газа некоторым эффективным значением показателя адиабаты Пуассона, то он будет различаться для частиц газа, сгоревших в разное время.

Полный расчет Махé-эффекта, учитывающий диссоциационное равновесие, требует значительного усложнения основных соотношений. Примеры таких расчетов можно найти в монографии Льюиса и Эльбе [20].

Распределение температуры в сферическом сосуде при центральном поджигании. Расчет диаграмм $P(t)$, $r_f(t)$

До сих пор, анализируя Махе-эффект, мы не делали никаких предположений относительно формы закрытого сосуда и формы пламени; принималось только, что теплоотдачи в стенки нет и горючий газ перед поджиганием имеет одинаковую температуру по всему объему сосуда. В этом смысле рассмотрение носит общий характер.

Посмотрим, как после инициирования реакции меняется давление в сосуде во времени. Для этого нужно знать закон выгорания горючей смеси

$$M\frac{d\eta}{dt}=m(P,\ T_1)\,S(t) \tag{2.32}$$

(m — массовая скорость горения на единице поверхности фронта пламени, которая зависит от давления и от температуры горючей смеси, поступающей во фронт пламени, S — площадь поверхности фронта пламени, которая изменяется во времени). Функциональную связь массовой скорости горения с давлением и температурой можно считать в принципе известной из теории распространения пламени или из эксперимента; обычно ее записывают в виде

$$m=bP^{n/2}e^{\beta T_1} \tag{2.33}$$

(b — численный коэффициент, n — суммарный порядок химической реакции в пламени, β — температурный коэффициент скорости пламени).

Чтобы рассчитать площадь поверхности пламени как функцию времени $S(t)$, нужно задаться определенной геометрией сосуда и определенной геометрией фронта пламени.

Одним из простейших и в то же время практически важных является случай горения в сферическом сосуде с инициированием горения в его центре. При таком горении

$$V_0={}^4/_3\pi r_0^3,\qquad V_1={}^4/_3\pi\,[r_0^3-r_f^3(\eta)] \tag{2.34}$$

(r_0 — радиус сосуда, $r_f(\eta)$ — радиус сферы, заполненной продуктами горения в момент сгорания η-й доли горючего). Соотношение (2. 25) (рассматривается случай $\gamma_1=\gamma_2=\gamma$) с учетом (2. 34) при сферическом горении можно записать в виде

$$r_f/r_0=\{1-(1-\eta)\,[1+(\varepsilon-1)\,\eta]^{-1/\gamma}\}^{1/3}. \tag{2.35}$$

Площадь поверхности пламени равна

$$S=4\pi r_f^2=4\pi r_0^2\,\{1-(1-\eta)\,[1+(\varepsilon-1)\,\eta]^{-1/\gamma}\}^{2/3}. \tag{2.36}$$

Соотношение (2. 36) дает искомую связь площади поверхности пламени с долей выгоревшего вещества. Из уравнений (2. 24)—(2. 26), (2. 32), (2. 33), (2.36) получаем уравнение для определения изменения давления со временем

$$\frac{M}{\varepsilon-1}\frac{d}{dt}\frac{P}{P_0}=4\pi r_0^2 bP_0^{n/2}\left(\frac{P}{P_0}\right)^{n/2}\exp\left[\beta T_0\left(\frac{P}{P_0}\right)^{\gamma-1/\gamma}\right]\times$$
$$\times\left[1-\left(\frac{P}{P_0}\right)^{-1/\gamma}\frac{\varepsilon-(P/P_0)}{\varepsilon-1}\right]^{2/3}, \tag{2.37}$$

которое может быть записано в виде интеграла

$$\bar{t}=\int_1^p (p')^{-n/2}\left[1-(p')^{-1/\gamma}\frac{\varepsilon-p'}{\varepsilon-1}\right]^{-2/3}\exp\left[-\beta T_0(p')\frac{\gamma-1}{\gamma}\right]dp' \qquad (2.38)$$

$$(\bar{t}=t4\pi r_0^2 b P_0^{n/2}(\varepsilon-1)/M,\quad p=P/P_0).$$

Этот интеграл для конкретных значений γ и n можно вычислить (см. рис. 6.13). Для того чтобы получить полное время горения, интегрирование следует распространить до $p=\varepsilon$.

Рассчитав из (2. 38) зависимость $P/P_0=f(t)$, из (2. 24) определяем $\eta(t)$, а из (2. 35) — закон перемещения фронта пламени по сосуду. Температура горючего газа также является функцией времени, но одинакова по всему объему горючего газа. Проведенный расчет не потребовал выяснения распределения температуры в продуктах горения; к этой части задачи можно приступать уже после того, как определено изменение давления в сосуде со временем и найден закон перемещения фронта пламени по объему сосуда. Отметим, что пламя перемещается в сосуде далеко неравномерно: если вначале перемещение фронта происходит с большой скоростью как в неограниченном пространстве (пламя «не чувствует» стенок сосуда), то затем из-за уплотнения горючего газа у стенок перемещение значительно замедляется, несмотря на увеличение массовой скорости горения и площади поверхности пламени.

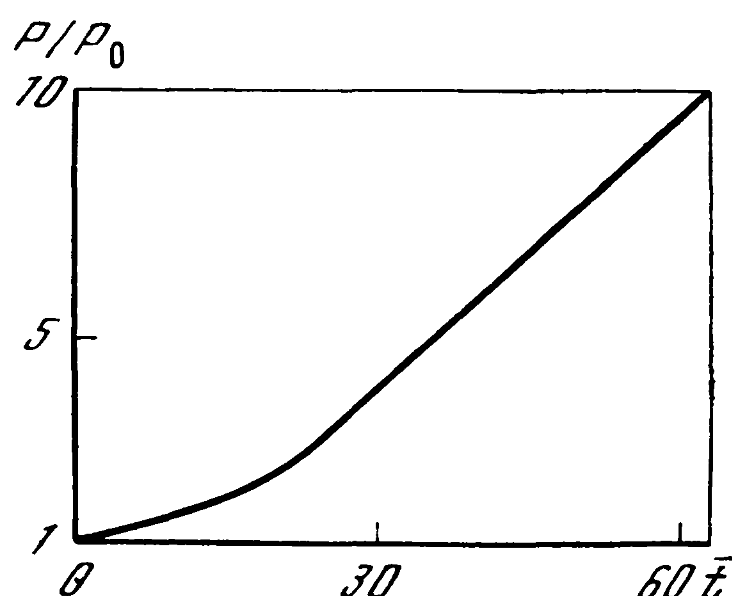


Рис. 6.13

Изменение давления во времени при горении газа в сферическом сосуде ($\gamma=1,4$, $n=1$, $\beta T_0=-1,5$, $\varepsilon=10$)

Перейдем к расчету распределения температуры в продуктах горения. Как уже говорилось, температура частицы продуктов горения определяется не только текущим давлением, но и тем давлением, при котором эта частица образовалась — в этом смысле ситуация оказывается подобной той, какая возникает при рассмотрении быстрого горения в трубе (см. § 1). При горении в закрытом сосуде, так же как и в трубе, каждая частица «хранит» информацию о своей истории: как и когда она возникла и какому воздействию давления подвергалась во время своего существования.

Рассматривая продукты горения, мы пользовались поэтому лагранжевым описанием сплошной среды. Только при определении формы поверхности пламени и выводе закона его перемещения в пространстве использовалось эйлерово описание. Так, в формуле (2. 28) для температуры продуктов горения в качестве лагранжевой координаты служило давление P', при котором образовалась рассматриваемая частица продуктов горения (или та доля полной массы вещества η, которая выгорела в момент достижения давления P'). Чтобы перейти от распределения температуры по лагранжевой координате к распределению по сосуду, необходимо, следовательно, установить связь между лагранжевой и эйлеровой координатами. Для этого нужно знать конкретную форму сосуда и форму фронта пламени. Для случая сферического горения лагранжеву координату можно определить как массу, заключенную

внутри сферического объема с центром, совпадающим с центром сосуда, и отнесенную к полной массе газа, содержащегося в сосуде:

$$\zeta = \frac{1}{M}\int_0^r 4\pi r^2 \rho dr, \qquad d\zeta = \frac{4\pi r^2 \rho dr}{M} \tag{2.39}$$

(r — радиальная координата). Такое определение лагранжевой координаты совпадает с использованной ранее долей выгоревшего вещества в момент образования рассматриваемой частицы продуктов горения (при $r=r_f$, $\zeta=\eta$).

При $0 < r < r_f$ плотность газа ρ связана с ζ соотношением

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/\gamma} \Big/ \left\{1 + \frac{\varepsilon - 1}{\gamma} \times \right. \\ \left. \times [1 + (\varepsilon - 1)\zeta]^{-(\gamma-1)/\gamma}\right\}, \tag{2.40}$$

вытекающим из формулы (2. 28) с учетом (2. 24) и $P=\rho RT$.

Подставляя (2. 40) в (2. 39), учитывая, что $M={}^4/_3\pi r_0^3\rho_0$, и интегрируя от $\zeta=0$ и $r=0$ до текущих значений лагранжевых и эйлеровых координат, получаем связь между ними

$$\left(\frac{r}{r_0}\right)^3 = \left(\frac{P_0}{P}\right)^{1/\gamma} \{[1 + (\varepsilon - 1) \times \\ \times \zeta]^{1/\gamma} + \zeta - 1\}, \tag{2.41}$$

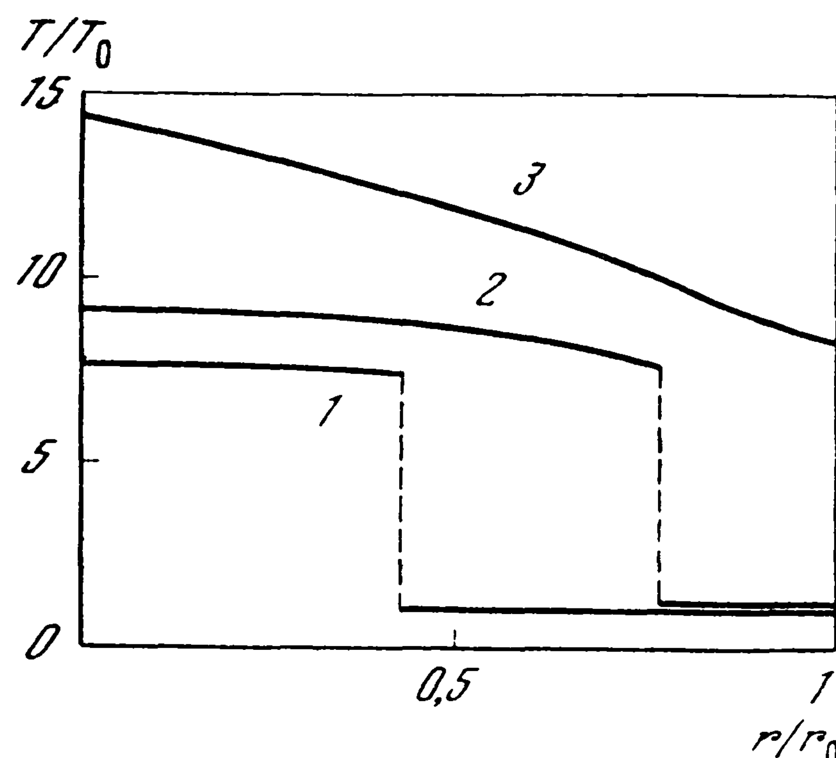


Рис. 6.14

Распределение температуры при горении в сферическом сосуде (для параметров рис. 6.13)

Кривые 1—3 отвечают $p=1{,}1$; 2; 10 соответственно

в которую давление в сосуде P входит в качестве параметра. Эта связь распространяется только на продукты горения; при рассматриваемом P лагранжева координата изменяется в интервале $0 \leqslant \zeta \leqslant [(P/P_0)-1]/(\varepsilon-1)$ (в соответствии с (2. 24)). Верхняя граница отвечает частицам газа, находящимся при данном P на поверхности фронта пламени; соответствующая эйлерова координата отмечает положение фронта в объеме сосуда (при $r=r_f$, $\zeta=\eta$ формулы (2. 35) и (2. 41) совпадают, если принять во внимание (2. 24)).

Используя соотношение (2. 41), можно представить интересующие нас величины в продуктах горения как функции координаты r при любом значении давления.

Аналогичным образом можно установить связь между лагранжевой и эйлеровой координатами для части сосуда, прилегающей к его стенкам и занятой горючим газом. Однако большой необходимости в этом нет, поскольку решение тривиально — температура постоянна по всей области (но изменяется с давлением в соответствии с уравнением адиабаты).

Используя соотношение (2. 41), можно представить все интересующие нас величины в продуктах горения как функции координаты r при любом значении давления. Например, определение распределения температуры в данный момент времени производится следующим образом. Определив по графику рис. 6.13 значение P в рассматриваемый момент времени, по формуле (2. 24) находим величину η. Выбрав значения лагранжевой координаты $0 \leqslant \zeta_i \leqslant \eta$ и подставляя ζ_i в (2. 24), находим соответствующие значения

$P(\zeta_i)$, после чего по формуле (2. 28) определяем значения $T(\zeta_i)$. Значения эйлеровой координаты r_i, соответствующие ζ_i, можно найти из формулы (2. 41). На рис. 6.14 для нескольких моментов времени построены распределения температуры $T(r)$. Скачок на профиле температуры отвечает точке, в которой находится фронт пламени.

Несущественными деталями отличаются от приведенного расчеты зависимости давления от времени, законы перемещения фронта горения и распределения температуры в продуктах горения для плоского и цилиндрического сосудов при симметричном инициировании горения.

Экспериментальные проявления Махе́-эффекта. Основные приближения теории и условия их выполнения

Начиная с первых исследовательских работ по горению, закрытые сосуды использовались для получения сведений о скоростях распространения пламени в горючих газовых смесях, их зависимостей от состава смеси, давления и температуры газа. На начальной стадии распространения пламени, возникающего в результате поджигания горючей смеси в середине сосуда, оно мало отличается от пламени при постоянном давлении. Фиксируя, например оптическими методами, изменение радиуса пламени во времени, можно определять скорость распространения пламени относительно продуктов горения и простым пересчетом — делением на отношение температуры горения к исходной температуре — нормальную скорость распространения пламени.

В закрытых сосудах можно определять также массовую скорость горения по записи кривой «давление—время»: зная текущее давление, производную давления по времени и рассчитанную (или зафиксированную экспериментально) площадь поверхности пламени, можно произвести расчет функции $m(P, T)$ по формулам (2. 24), (2. 26), (2. 32), (2. 36). Каждый эксперимент — от поджигания до полного выгорания горючей смеси — дает по этому методу не одно значение, а функцию — зависимость массовой скорости горения от давления, однако точность подобных измерений оказывается невысокой в силу необходимости дифференцировать кривую давление — время и определять площадь поверхности пламени.

Исследование горения в закрытых сосудах представляет также практический интерес в связи с исследованием горения в двигателях внутреннего сгорания; его можно рассматривать как идеализированную стадию рабочего процесса.

При изучении горения в закрытых прозрачных сосудах с поджиганием горючей смеси в середине объема уже давно было замечено, что, когда пламя приближается к стенкам, свечение газов изменяется. В первый момент после поджигания свечение слабое и сосредоточено во фронте пламени, и только когда, казалось бы, процесс близок к завершению, наблюдается сильное увеличение яркости газа в середине сосуда. Это экспериментально наблюдавшееся явление привело исследователей к утверждению, что химическая реакция в пламени не доходит до конца и несгоревшая часть горючего вещества в последний момент внезапно вспыхивает. На самом деле, увеличение яркости не является следствием химического процесса, а есть результат Махе́-эффекта.

Повышение температуры в центре сосуда из-за Махе́-эффекта происходит именно тогда, когда пламя подходит к стенкам. Как показал теоретический анализ, в этот отрезок времени выгорает основная масса заключенного в сосуде вещества и происходит основной рост давления, вызывающий адиабатическое сжатие продуктов горения.

Эффект резкого возрастания давления к концу горения усиливается еще и тем, что при приближении фронта пламени к стенкам сосуда оно часто те-

ряет гладкую форму и покрывается своеобразными ячейками [21], образующимися в результате гидродинамической неустойчивости пламени. Образование ячеек в конце горения связано с двумя обстоятельствами: 1) к этому времени успевают развиться начальные возмущения на фронте и 2) пламя, двигаясь в переменном газодинамическом поле, в конце горения испытывает действие ускорения, способствующего более скорому проявлению неустойчивости. Подробнее об этом будет рассказано в § 3.

Появление ячеек на пламени увеличивает площадь поверхности горения и, следовательно, суммарную массовую скорость горения. Это обстоятельство увеличивает проявление Махе-эффекта на заключительном этапе процесса горения.

Сильное увеличение яркости продуктов горения возникает из-за того, что в области температур 1500—3000 К видимое, регистрируемое на фотографии излучение продуктов горения очень сильно растет с температурой. Отметим, однако, что в начале процесса во фронте пламени имеет место хемилюминесценция и свечение пламени в видимой области может оказаться значительно больше термического свечения почти прозрачных продуктов горения при той же температуре. (Об излучении и спектроскопии пламен см. монографии [22, 23].)

Обратим внимание еще на одно обстоятельство. Хотя увеличение свечения в центральной части сосуда к концу горения в ранних работах по горению кислородных смесей ошибочно приписывалось эффекту «догорания» продуктов горения при повышенных температурах, тем не менее можно представить реальную ситуацию в специфических химических системах, когда повышение давления, с одной стороны, и температуры в результате адиабатического поджатия, с другой, действительно приведут к продолжению химического процесса — продукты горения «догорят». Подобная ситуация возникает, например, при горении баллиститного пороха — горючего конденсированного вещества, с которого мы начинали изложение Махе-эффекта. При невысоких давлениях (до 20 атм) баллиститный порох горит с образованием неполных продуктов горения NO и CO [24]. В этом можно убедиться, если продукты горения отвести по трубке и снова их поджечь — возникает бунзеновский факел пламени. При высоких давлениях (свыше 20 атм) химическое превращение идет до термического равновесия с образованием N_2 ($2NO+2CO \to N_2+2CO_2$).

Пусть начальная масса пороха подобрана таким образом, чтобы в конце горения давление возрастало, скажем, до 10 атм. Тогда вследствие Махе-эффекта температура в центре сосуда от температуры первичного пламени с продуктами NO и CO, которая равна ~ 1200 К, возрастает до $T=1200\text{ К} \times 10^{(\gamma-1)/\gamma} \approx 1900$ К ($\gamma=1,25$). При такой температуре газовая смесь с NO и CO, по-видимому, может самовоспламениться и от продуктов горения, образовавшихся первыми, к пороху побежит пламя, устанавливающее полное термодинамическое равновесие.

Если же давление при горении в сосуде превысит критическое значение (~ 20 атм), то возможно протекание экзотермической реакции в режиме теплового взрыва по всему объему сосуда одновременно. Наконец, при еще более высоком давлении реакция NO с горючим происходит в зоне, непосредственно примыкающей к поверхности пороха. Приведенный пример показывает, что к экспериментальным проявлениям Махе-эффекта надо подходить с известной осторожностью, учитывая конкретные особенности изучаемой системы.

Помимо этого, необходимо представлять те приближения, которые положены в основу теории Махе-эффекта. Это, во-первых, приближение постоян-

ного давления по всему объему закрытого сосуда. Оно справедливо, если время выравнивая давления в сосуде много меньше времени сгорания. Время выравнивания давления определяется линейным размером сосуда (пропорционально ему) и скоростью звука в газе (обратно пропорционально). Время сгорания (подъема давления) также пропорционально линейному размеру сосуда и обратно пропорционально скорости фронта пламени; поскольку скорость пламени намного меньше скорости звука, условие постоянства давления по сосуду всегда выполняется с хорошей точностью. Так, например, при размере сосуда порядка 10 см и нормальной скорости пламени 100 см/сек, это время составляет 10^{-1} сек, что намного больше времени выравнивания давления ($\sim 3 \cdot 10^{-4}$ сек при скорости звука $\sim 3 \cdot 10^{4}$ см/сек). Но если сгорание происходит в детонационной волне, распространяющейся со сверхзвуковой скоростью (или, например, при «стуке» в двигателе внутреннего сгорания), то давление по объему сосуда не успевает выравниваться и теория Махé-эффекта в обычном ее варианте неприменима. Кроме того, в задаче присутствует еще одно важное характерное время: время выравнивания температурных неоднородностей $\tau \sim r_0^2/\varkappa$, пропорциональное квадрату линейного размера сосуда и обратно пропорциональное температуропроводности газа. При $\varkappa \sim 5$ см^2/сек это время составляет $\tau = 100/5 = 20$ сек — намного больше времени сгорания. Приведенный анализ Махé-эффекта справедлив как промежуточная асимптотика в случае, если время выгорания горючей смеси много больше времени выравнивания давления по сосуду, а время выравнивания температурных неоднородностей много больше времени выгорания; о возможности реализации подобной ситуации свидетельствуют приведенные выше численные оценки.

На проявление Махé-эффекта могут влиять тепловые потери при горении горючего газа: потери теплопроводностью в стенки сосуда и потери излучением. Величина этих потерь различна в различных конкретных ситуациях. Так, при горении в сферическом сосуде с поджиганием в центре теплопотери теплопроводностью в стенки сосуда оказываются несущественными вплоть до полного выгорания горючего газа, когда продукты горения соприкасаются со стенками.

Тепловые потери излучением возникают к концу горения от наиболее нагретой части газа и поэтому влияют на явление Махé-эффекта на его заключительной стадии. В зависимости от состава горючей смеси и соответствующей ей температуры горения величина тепловых потерь излучением может меняться в широких пределах, однако, как правило, они не столь велики, чтобы существенно изменить проявление Махé-эффекта. В то же время имеются указания на большие потери энергии пламенами путем излучения [25].

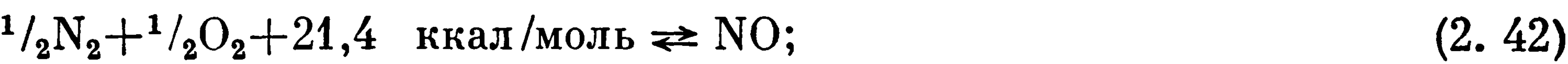
Распространение фронта горения в закрытых сосудах осложняется конвективным движением газа, возникающим в поле тяжести под действием архимедовой силы. Поэтому даже в симметричных сосудах с симметричным инициированием горения симметрия с течением времени нарушается: например, в сферических сосудах с центральным поджиганием по мере распространения фронт пламени теряет сферическую форму — горячие продукты горения внутри сферического объема поднимаются вверх, и фронт пламени принимает яйцевидную форму. Для значительного проявления конвекции в поле силы тяжести нужно определенное время; поэтому конвекция существенна в больших сосудах и в случае медленно горящих горючих газовых смесей. На начальной стадии распространения горения и при достаточно большей скорости распространения пламени конвективное движение проявляется в незначительной степени, и им, как правило, пренебрегают.

Образование окиси азота при горении в закрытых сосудах

Горение воздушных газовых смесей в закрытых сосудах применялось для изучения кинетики образования окиси азота [26, 27]. Реакция образования окиси азота — фиксация азота из воздуха при высоких температурах привлекает внимание исследователей в связи с возможностью использовать азот воздуха для получения ценных химических соединений, являющихся, в частности, основой для производства минеральных удобрений. Основной трудностью остается сравнительно малый процент превращения. С другой стороны, присутствие NO в продуктах горения двигателей внутреннего сгорания и в дизелях является нежелательным; выхлопные газы, содержащие NO, — ядовитые вещества, которые отравляют окружающую атмосферу. Снижение концентрации NO (а также CO) в продуктах горения энергетических установок является в настоящее время насущной задачей техники.

Проанализируем влияние Махé-эффекта на образование окиси азота NO при горении в закрытом сосуде.

Химическая реакция образования NO подчиняется стехиометрическому соотношению



$$^{1}/_{2}N_2+{}^{1}/_{2}O_2+21{,}4 \ \text{ккал/моль} \rightleftarrows NO; \qquad (2.\,42)$$

она протекает активно при нагревании воздуха до 1500—2000° и выше. Равновесные значения концентрации окиси азота в интервале температур 1500—4000 K составляют от десятых долей процента до нескольких процентов [26]. Зависимость равновесной концентрации окиси азота a_{NO} (в молярных долях) от температуры при давлении $P=10$ атм иллюстрируется табл. 6.1, составленной по данным [28]. Равновесие реакции (2. 42) не зависит от давления. В последних строках таблицы предполагается, что давление достаточно для подавления диссоциации на атомы $O_2 \rightleftarrows 2O$.

Таблица 6.1. Равновесные значения концентрации окиси азота в воздухе ($P=10$ атм)

T, K	1 500	1 600	1 700	1 800	2 000	2 200	2 500	3 000	3 500	4 000
a_{NO}	0,0013	0,0021	0,0031	0,0044	0,0080	0,0130	0,0230	0,0447	0,0654	0,0739

Кинетика обратимой реакции описывается формулой (см. формулу (1. 64) первой главы)

$$\frac{d\,[NO]}{dt}=k\,\{(NO)^2-[NO]^2\} \qquad (2.\,43)$$

(здесь (NO) соответствует равновесию NO с данными концентрациями N_2 и O_2, k зависит от концентрации O_2 вследствие цепного характера реакции). Для характерного времени данной реакции можно получить выражение [29]:

$$\tau_r=\frac{1}{2k\,(NO)}=\frac{0{,}95\cdot 10^{-2}\sqrt{O_2}}{(NO)}\,e^{-92\,000/RT}=\frac{2{,}06\cdot 10^{-3}}{\sqrt{N_2}}\,e^{-113\,500/RT}\ \text{сек}. \qquad (2.\,44)$$

Таблица 6.2

T, К	1 750	2 000	2 250	2 500	3 000	4 000
τ_r, сек	140	1	$5{,}3\cdot 10^{-3}$	$1{,}4\cdot 10^{-3}$	$7{,}8\cdot 10^{-5}$	$7{,}2\cdot 10^{-7}$

Характерное время быстро уменьшается с ростом температуры — см. табл. 6.2 (данные приведены для воздуха нормальной плотности $2\times\times 10^{19}$ частиц/см^3, при температуре 2700 К такой плотности соответствует давление 10 ата).

Таким образом, окись азота при горении образуется в равновесных количествах практически только при температуре продуктов горения выше 2000 К; реальное время охлаждения газа в экспериментах с горением в закрытых сосудах лабораторного размера составляет доли секунды. Если средняя температура значительно ниже 2000 К, то окись азота образуется только вблизи центра сосуда, — там, где температура газа в результате Махé-эффекта достигает 2200 К.

Следовательно, для расчета количества образовавшейся окиси азота в закрытых камерах по известному распределению температур, возникающему в результате Махé-эффекта, кроме данных о термодинамически равновесной концентрации при средней температуре, нужно иметь данные о том, как соотносятся характерное время установления равновесия в химической реакции образования NO в разных порциях газа и время выравнивания температуры по сосуду или вообще охлаждения горючего газа.

Из-за очень сильной зависимости времени химической реакции (2. 42) от температуры часто оказывается необходимым различать две области — одну с продуктами горения, образовавшимися первыми и имеющими поэтому высокую температуру, — в ней содержание NO можно рассчитывать по термодинамическому равновесию, и область с продуктами горения, образовавшимися в последнюю очередь — в ней концентрацию NO можно полагать равной нулю.

Граница между областями определяется из следующего условия: время химической реакции при температуре границы должно быть примерно равно времени выравнивания температур. В силу резкой зависимости времени химической реакции от температуры положение границы этим условием устанавливается достаточно точно.

В последнее время исследованию Махé-эффекта и образования в закрытых сосудах окиси азота уделяется большое внимание в связи с идеей использования составного заряда горючего газа в двигателях внутреннего сгорания. Состав смеси приготавливается по объему камеры сгорания двигателя таким образом, чтобы, с одной стороны, была обеспечена эффективность сгорания всей топливной массы, а с другой — наименьшая концентрация вредных компонентов продуктов горения — CO и NO. С точки зрения образования NO целесообразно порцию топливного заряда, сгорающую вначале, делать более обогащенной горючим с тем, чтобы в продуктах горения с высокой температурой концентрация свободного кислорода была бы минимальной [30].

§ 3. Гидродинамическая неустойчивость пламени

Постановка и решение задачи Л. Д. Ландау

Представление фронта пламени в виде поверхности газодинамического разрыва, которое используется при решении разнообразных газодинамических задач с горением (часть из них рассмотрена в предыдущих параграфах этой главы), требует дополнительного исследования на устойчивость: насколько фронт пламени обладает способностью восстанавливать свой первоначальный вид после того, как в газе возникли случайные возмущения.

Задача гидродинамической устойчивости плоского фронта пламени, которая будет рассмотрена в этом параграфе, сформулирована и решена Л. Д. Ландау в 1944 г. [31] (см. также [10])*. Исследование привело к неожиданному результату — пламя оказалось абсолютно неустойчивым. Этот крайний вывод оказался противоречащим опыту: в экспериментах часто можно наблюдать устойчивые, стационарные фронты ламинарного пламени. Лишь длительная последующая работа позволила понять, чем вызвана устойчивость пламени в обычных условиях вплоть до $\mathrm{Re} \sim 1000$ и более.

В ходе этих исследований сами вычисления и результаты Л. Д. Ландау были проверены и подтверждены. В полной мере неустойчивость пламени по Л. Д. Ландау проявляется при $\mathrm{Re} \sim 10^5 \div 10^6$ и приводит к важнейшим качественным эффектам, в частности к турбулизации сферического пламени и к переходу сферического горения в детонацию.

Итак, рассмотрим, следуя [31], самую простую ситуацию, именно — исследуем устойчивость плоского фронта пламени, расположенного в стационарном потоке горючей смеси.

Течение газа, возникающее в результате случайных возмущений вблизи фронта пламени по обеим сторонам фронта, подчиняется уравнению Эйлера

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + (\mathbf{U}\nabla)\,\mathbf{U} = -\frac{1}{\rho}\nabla P \tag{3.1}$$

и уравнению неразрывности

$$div\mathbf{U} = 0, \tag{3.2}$$

т. е. влияние вязкости на поле течения не принимается во внимание. В согласии с общими положениями теории медленного, ламинарного горения газ рассматривается как динамически несжимаемый; плотность газа с обеих сторон фронта пламени полагается постоянной, но не одинаковой.

Систему координат выберем так, чтобы плоское пламя, существовавшее до появления возмущений, в ней покоилось; плоскость фронта пламени совместим с координатной плоскостью (y, z), а ось x направим по нормали к ней в сторону, заполненную продуктами горения, $x=0$ соответствует поверхности невозмущенного фронта.

В лабораторной системе координат плоское пламя распространяется по покоящемуся горючему газу; при переходе к системе координат, связанной с поверхностью фронта, рассматривается движущийся газ, который набегает на фронт пламени со скоростью, равной нормальной скорости распространения пламени, а продукты сгорания уносятся со скоростью, увеличенной пропорционально отношению плотности холодного газа к плотности продуктов сгорания.

* Такого же рода исследование было проведено французским ученым Даррье.

Итак, невозмущенное течение газа в выбранной системе координат характеризуется соотношениями

$$x < 0, \quad u^0 = u_n, \quad v^0 = w^0 = 0, \quad \rho^0 = \rho_1, \quad P^0 = P_1; \tag{3.3}$$

$$x > 0, \quad u^0 = \alpha u_n, \quad v^0 = w^0 = 0, \quad \rho^0 = \rho_1/\alpha, \quad P^0 = P_2 \tag{3.4}$$

$(\alpha = \rho_1^0/\rho_2^0 = u_2^0/u_1^0)$.

Индексом 1 здесь отмечены величины, относящиеся к области с горючим газом ($x < 0$), а индексом 2 — к области с продуктами горения ($x > 0$); нулем отмечены стационарные значения величин.

Будем искать нестационарное решение системы (3. 1), (3. 2) в виде

$$\begin{aligned} u_i &= u^0 + u'(x, y, t), \qquad v_i = v'(x, y, t), \\ P_i &= P^0 + P'(x, y, t) \qquad (i = 1, 2), \end{aligned} \tag{3.5}$$

где u', v', P' — малые нестационарные добавки — возмущения компонентов скорости и давления, искажающие стационарное поле течения (3. 3), (3. 4); иными словами, исследуем поведение нестационарного решения, близкого к стационарному, причем рассмотрим малые возмущения, не зависящие от z. Возмущения вектора скорости лежат в плоскости (x, y). Кроме того, возмущенной считается сама поверхность пламени.

Используя малость отклонения нестационарного решения от стационарного, напишем вместо уравнений (3. 1), (3. 2) уравнения для добавок u', v', P', которые получаются, если в (3. 1) и (3. 2) подставить решения вида (3. 5) и оставить только линейные относительно возмущений члены; нелинейные члены (квадратичные) в силу их малости можно опустить:

$$\frac{\partial u'}{\partial t} + u^0 \frac{\partial u'}{\partial x} = -\frac{1}{\rho^0}\frac{\partial P'}{\partial x}, \tag{3.6}$$

$$\frac{\partial v'}{\partial t} + u^0 \frac{\partial v'}{\partial x} = -\frac{1}{\rho^0}\frac{\partial P'}{\partial y}, \tag{3.7}$$

$$\frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} = 0. \tag{3.8}$$

Эти уравнения следует решать по отдельности в области с горючим газом и в области, заполненной продуктами горения; при этом надо иметь в виду, что скорость стационарного течения газа и плотность в каждой из этих областей различны. Полученные решения должны быть согласованы между собой на возмущенной поверхности пламени.

Если продифференцировать уравнение (3. 6) по x, а уравнение (3. 7) по y и сложить, то с учетом (3. 8) получим, что возмущение давления удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\frac{\partial^2 P'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P'}{\partial y^2} = 0. \tag{3.9}$$

Будем искать решение этого уравнения в виде

$$P' = A e^{\omega t + iky} e^{nx}, \tag{3.10}$$

где амплитуда A и $k > 0$ — волновое число возмущения вдоль оси y, w — инкремент, определяющий развитие возмущений во времени, n — константа, определяющая развитие возмущений в пространстве. Подстановка (3. 10) в (3. 9) дает

$$n^2 = k^2 \text{ или } n = \pm k. \tag{3.11}$$

В области с горючим газом (при $x < 0$) следует в решении для P' выбирать знак плюс перед k, а в области с продуктами горения ($x > 0$) знак минус — для того, чтобы возмущения стремились к нулю при удалении от фронта пламени. Целью исследования является выявление внутренней, спонтанной неустойчивости распространения фронта пламени, поэтому мы будем рассматривать возмущения, локализованные вблизи пламени, а на бесконечности считать газ невозмущенным *.

Подставляя выражение для P' в исходные уравнения Эйлера для возмущений компонент скорости, получаем

$$\frac{\partial u'}{\partial t} + u^0 \frac{\partial u'}{\partial x} = \mp \frac{k}{\rho^0} A e^{\omega t + iky} e^{\pm kx}, \tag{3.12}$$

$$\frac{\partial v'}{\partial t} + u^0 \frac{\partial v'}{\partial x} = - \frac{ik}{\rho^0} A e^{\omega t + iky} e^{\pm kx} \tag{3.13}$$

(верхний знак относится к горючему газу, нижний — к продуктам горения).

Решение для возмущений компонент u' и v' также ищем в виде, пропорциональном $\exp(\omega t + iky)$; отсутствие в левой части уравнений в явном виде времени t и координаты y, а также вид правых частей уравнений (3. 12), (3. 13) позволяет это сделать. Легко убедиться, что уравнениям удовлетворяют выражения

$$u'(x, y, t) = \left(B e^{-\frac{\omega}{u^0} x} \mp \frac{Ak}{\rho^0 (\omega \pm u^0 k)} e^{\pm kx}\right) e^{\omega t + iky}, \tag{3.14}$$

$$v'(x, y, t) = \left(C e^{-\frac{\omega}{u^0} x} - \frac{iAk}{\rho^0 (\omega \pm u^0 k)} e^{\pm kx}\right) e^{\omega t + iky}. \tag{3.15}$$

Константы A, B и C в (3. 10), (3. 14), (3. 15) различны в областях $x < 0$ и $x > 0$. Первые слагаемые в скобках правых частей получаются при решении однородных уравнений (3. 12) и (3. 13), а вторые слагаемые — от частных решений неоднородных уравнений.

Целью исследования является выявление неустойчивых решений задачи (если это не удается сделать, то решение устойчиво). Неустойчивое решение соответствует условию

$$\operatorname{Re} \omega > 0; \tag{3.16}$$

в этом случае возмущения растут со временем по экспоненциальному закону.

При $\operatorname{Re} \omega > 0$ первые слагаемые в скобках правых частей решений для u' и v' стремятся к нулю вдали от фронта пламени лишь в продуктах горения (при $x > 0$). В горючей смеси, напротив, эти слагаемые растут с удалением от фронта пламени. Поэтому, чтобы удовлетворить условию отсутствия возмущений вдали от пламени, константы в этих слагаемых B и C в случае горючего газа должны быть приравнены нулю. Что касается продуктов горения,

* Впрочем, для затухающих со временем возмущений нужно рассматривать в продуктах горения возмущение определенного типа, нарастающее с увеличением расстояния от фронта пламени: это возмущение сносится потоком газа, оттекающим от фронта. Поскольку в каждой данной точке возмущение со временем затухает, то чем раньше отошло возмущение от фронта пламени, тем больше его амплитуда. Поэтому с удалением от фронта пламени в сторону продуктов горения амплитуда возмущения растет.

то в этой области ($x>0$) между B и C можно получить связь, если подставить выражения для u' и v' в линеаризованное уравнение неразрывности (3. 2):

$$C=\frac{\omega}{iku^0}B. \qquad (3.17)$$

Окончательно решения основных уравнений для возмущений могут быть переписаны в виде: в области с горючим газом —

$$u_1'(x,\ y,\ t)=-\frac{a_1k}{\rho_1(\omega+u_1^0k)}e^{kx}e^{\omega t+iky}, \qquad (3.18)$$

$$v_1'(x,\ y,\ t)=-\frac{ia_1k}{\rho_1(\omega+u_1^0k)}e^{kx}e^{\omega t+iky}, \qquad (3.19)$$

$$P_1'(x,\ y,\ t)=a_1e^{kx}e^{\omega t+iky}; \qquad (3.20)$$

в области с продуктами горения —

$$u_2'(x,\ y,\ t)=\left(be^{-\frac{\omega}{u_2^0}x}+\frac{a_2k}{\rho_2(\omega-u_2^0k)}e^{-kx}\right)e^{\omega t+iky}, \qquad (3.21)$$

$$v_2'(x,\ y,\ t)=\left(\frac{\omega b}{iku_2^0}e^{-\frac{\omega}{u_2^0}x}-\frac{ia_2k}{\rho_2(\omega-u_2^0k)}e^{-kx}\right)e^{\omega t+iky}, \qquad (3.22)$$

$$P_2'(x,\ y,\ t)=a_2e^{-kx}e^{\omega t+iky}. \qquad (3.23)$$

Здесь произведено переобозначение входящих в решение констант — введены различные обозначения констант для горючего газа (константа a_1) и продуктов горения (константы b и a_2). Таким образом, в решения для возмущений вошли три произвольные константы.

Чтобы определить ω при данном k и тем самым завершить исследование линейной устойчивости, необходимо задаться формой возмущенного фронта пламени $x_f=x_f(y,\ t)$. Запишем ее в виде

$$x_f(y,\ t)=de^{\omega t+iky}, \qquad (3.24)$$

где d — константа (начальная амплитуда возмущения фронта пламени). Задание поверхности фронта пламени в виде (3. 24) коррелирует с видом решения (3. 18)—(3. 23), которое можно трактовать как одно из слагаемых при разложении произвольного возмущения в ряд Фурье по y. Рассматриваются слагаемые ряда, соответствующие определенной длине волны λ периодического синусоидального возмущения вдоль оси y с определенным волновым числом $k=2\pi/\lambda$. Поверхность фронта пламени считается также искривленной по синусоиде, соответствующей гармонике возмущения с длиной волны λ.

В решения (3. 18)—(3. 23) и в уравнение искривленной поверхности фронта (3. 24) входят четыре неопределенные константы a_1, a_2, b и d. Чтобы их определить, нужно использовать условия на фронте пламени, посредством которых газодинамические возмущения в горючем газе связаны с возмущениями в продуктах горения. Какие это условия?

Во-первых, считается, что скорость распространения пламени по горючему газу есть постоянная величина. Поэтому возмущение нормальной к фронту составляющей скорости газа как в горючей смеси, так и в продуктах сгорания равна скорости перемещения в этом направлении поверхности фронта. Это дает два условия

$$u_1'=\partial x_f/\partial t, \qquad (3.25)$$

$$u_2'=\partial x_f/\partial t. \qquad (3.26)$$

Касательная к фронту составляющая скорости должна быть одной и той же по обеим сторонам пламени; это условие, записанное для малых возмущений в линейном приближении, дает

$$v_1' + u_1^0 \frac{\partial x_f}{\partial y} = v_2' + u_2^0 \frac{\partial x_f}{\partial y} \tag{3.27}$$

(касательная составляющая скорости к искривленному пламени складывается в линейном приближении из компоненты скорости вдоль оси y и проекции невозмущенной скорости u^0 на наклонный фронт пламени — второе слагаемое в условии (3. 27). Производная $\partial x_f/\partial y$ равна в первом приближении синусу угла между направлением скорости u^0 и нормалью к поверхности фронта).

Наконец, поскольку скорость распространения пламени по горючему газу постоянна, то постоянен и перепад давления на пламени, и поэтому возмущения давления по обеим сторонам пламени должны быть равны между собой

$$P_1' = P_2'. \tag{3.28}$$

Следует иметь в виду, что условия (3. 25)—(3. 28) следует брать при $x=0$, поскольку само отклонение пламени от первоначальной плоской поверхности — величина того же порядка малости, что и другие возмущения, и учет смещения фронта проявится в величинах следующего порядка малости.

Подставляя решения (3. 18)—(3. 23) в условия (3. 25)—(3. 28), получаем систему четырех линейных однородных алгебраических уравнений относительно a_1, a_2, b, d. Для того чтобы существовало нетривиальное решение этой системы, необходимо приравнять нулю ее определитель. Это приводит к уравнению для определения инкремента задачи ω:

$$\tilde{\omega}^2 + \frac{2}{1+\alpha}\tilde{\omega} + \frac{1-\alpha}{\alpha(1+\alpha)} = 0. \tag{3.29}$$

Здесь $\tilde{\omega} = \omega/\alpha k u_1^0$ — безразмерный инкремент задачи, $\alpha = \rho_1/\rho_2$. Решение (3. 29) имеет вид

$$\tilde{\omega} = -\frac{1}{\alpha+1}\left(1 \pm \sqrt{\frac{\alpha^2+\alpha-1}{\alpha}}\right). \tag{3.30}$$

Один из корней характеристического уравнения (со знаком минус) отвечает неустойчивому решению — в этом случае $\mathrm{Re}\,\omega > 0$. Таким образом, построено решение задачи для возмущенного течения газа вблизи поверхности фронта пламени, которое со временем неограниченно возрастает, притом не за счет возмущений, приходящих извне. Иными словами, плоский бесконечно тонкий фронт пламени всегда является неустойчивым по отношению к малым возмущениям — это основной вывод, к которому пришел в своей работе Л. Д. Ландау.

Обсуждение результатов исследования. Остановимся подробнее на физическом смысле результатов исследования.

Физическая интерпретация решения Возмущения всех газодинамических величин в исследовании Л. Д. Ландау растут во времени по экспоненциальному закону. Показатель экспоненты — инкремент ω, как видно из формулы (3. 30), является функцией нормальной скорости пламени $u_n = u_1^0$, волнового числа k (или длины волны возмущения $\lambda = 2\pi/k$) и степени теплового расширения газа в пламени $\alpha = \rho_1/\rho_2$.

Обратим внимание, что функциональная связь между ω, u_n и k следует уже из соображений размерности. Действительно, при постановке задачи по Л. Д. Ландау имеются лишь две размерные величины — скорость распространения пламени u_n (скорость оттока продуктов горения связана со скоростью распространения посредством безразмерного параметра $\alpha: u_2^0 = \alpha u_1^0$) и волновое число, имеющее размерность, обратную размерности длины. Из них можно составить однозначно величину размерности частоты (обратного времени), так что ответ задачи должен иметь функциональную форму

$$\omega = k u_n f(\alpha), \tag{3.31}$$

в которой функция степени теплового расширения в пламени $f(\alpha)$ определяется в результате решения задачи. Выполненные выкладки (см. (3. 30)) приводят к следующей зависимости:

$$f(\alpha) = -\frac{\alpha}{\alpha+1}\left(1 \pm \sqrt{\frac{\alpha^2+\alpha-1}{\alpha}}\right). \tag{3.32}$$

Из соотношения (3. 32) вытекают важные следствия. Во-первых, знак вещественной части инкремента ω, определяющий неустойчивость или устойчивость решения, одинаков для всех длин волн возмущений. В задаче нет характерной длины волны, которая отделяла бы область неустойчивых решений (по длинам волн) от устойчивых.

Во-вторых, разные длины волн возмущений растут со временем с различной скоростью. Наиболее быстро растущими являются коротковолновые возмущения (большие k), при стремлении длины волны к нулю скорость роста возмущений возрастает до бесконечности. Напротив, возмущения с большой длиной волны растут медленно. Таким образом, казалось бы, что в эксперименте неустойчивость пламени должна проявляться в чрезвычайно быстром искажении плоского фронта пламени мелкими возмущениями, возрастающими до больших амплитуд, при которых вступают в действие нелинейные гидродинамические эффекты, не учтенные линейной теорией Л. Д. Ландау. Однако этого в опытах с пламенами не наблюдают.

Большая скорость роста коротковолновых возмущений заставляет вернуться к исходной постановке задачи. Ясно, что можно фронт пламени рассматривать как математическую поверхность, т. е. считать бесконечно тонким, только если характерные размеры в задаче значительно превышают диффузионно-тепловую ширину фронта пламени. При исследовании гидродинамической устойчивости характерным размером является длина волны возмущения. Для тех коротковолновых возмущений, у которых длина волны по порядку величины сравнима с шириной пламени, сама постановка задачи Л. Д. Ландау неприменима и неприменимы соответственно и выводы о скорости роста таких возмущений, которые, если формально отнестись к решению, в первую очередь ответственны за проявление гидродинамической неустойчивости. Для коротковолновых возмущений необходимо изменять саму постановку задачи так, чтобы учесть, в частности, влияние гидродинамических возмущений на диффузионно-тепловую структуру искривленного пламени и скорость распространения пламени по горючему газу.

Действительная часть ω — это инкремент возрастания возмущений, который определяет интервал времени $t_* = 1/\mathrm{Re}\,\omega$, по истечении которого амплитуда возмущений возрастает в e раз. Если мы находимся в лабораторной системе координат, в которой горючий газ недвижим, то за время t_* пламя проходит расстояние $x_*^{(1)} = u_n t_*$; если же в покое находятся продукты горения, то расстояние, проходимое за это время пламенем, больше и равно $x_*^{(2)} =$

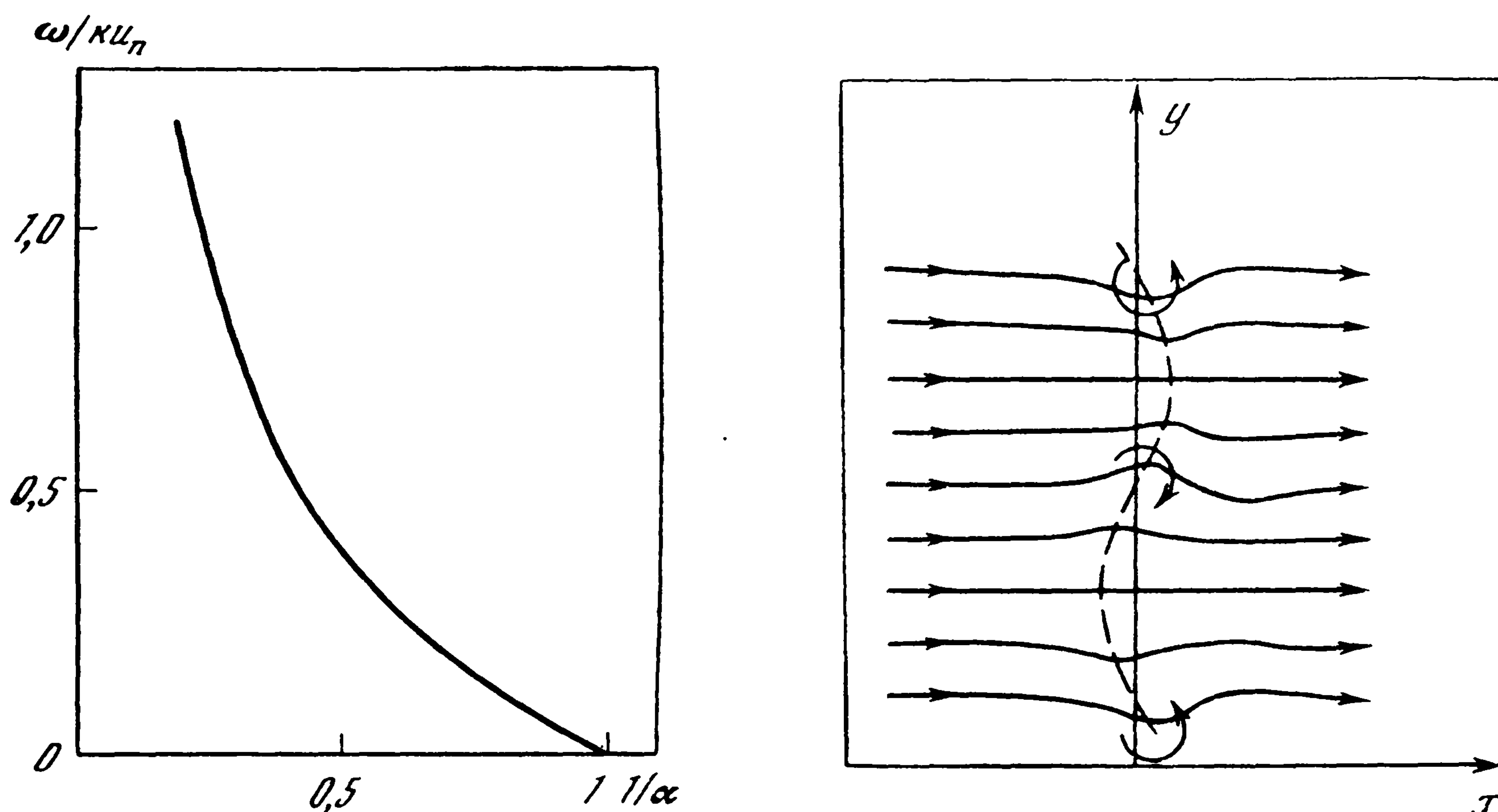


Рис. 6.15

Скорость роста гидродинамических возмущений в зависимости от степени теплового расширения газа в пламени

Рис. 6.16

Поле течения вблизи искривленного фронта пламени

Сплошные кривые — «линии тока» газа, пунктир — фронт пламени, стрелки показывают направление завихренности, возникающей на фронте пламени

$=\alpha u_n t_*$. Чтобы неустойчивость смогла проявиться в таких условиях — при перемещении фронта пламени в лабораторной системе координат — нужно, следовательно, иметь размеры камеры сгорания, превышающие $x_*^{(1)}$ в первом случае и $x_*^{(2)}$ во втором. В противном случае неустойчивость просто не успеет развиться.

Посмотрим, как инкремент нарастания возмущений зависит от степени теплового расширения в пламени. На рис. 6.15 представлена зависимость безразмерного инкремента ω/ku_n от степени теплового расширения α. При отсутствии теплового расширения ($\alpha=1$) инкремент равен нулю, при стремлении $\alpha\to\infty$ (очень сильное расширение) он возрастает как $\sqrt{\alpha}$.

При исследовании на устойчивость инкремент задачи оказался действительной величиной. Равенство нулю мнимой части ω означает, что возмущения не распространяются вдоль фронта пламени. Действительно, если бы существовало $\operatorname{Im}\omega\neq0$, то экспоненциальная зависимость от времени и координаты могла быть представлена в виде волновой комбинации $\exp ik[y+(t\operatorname{Im}\omega/k)]$ с фазовой скоростью распространения возмущения вдоль фронта пламени, равной $\operatorname{Im}\omega/k$. Иными словами, возмущения и росли бы по амплитуде, и смещались бы вдоль пламени. Поскольку $\operatorname{Im}\omega=0$, смещения нет, и возмущения развиваются как стоячие волны.

После решения характеристического уравнения (3. 29), решение линеаризованной задачи может быть найдено полностью с точностью до константы, которая определяется вкладом возмущений заданной длины волны в разложение Фурье начального возмущения. Действительно, анализ устойчивости приводит к однородной системе из четырех уравнений для четырех неизвестных a_1, a_2, b, d и после определения ω остается свободным один параметр, скажем, d. Итак, разрешив однородную систему линейных алгебраических

уравнений, детерминант которой определяет характеристическую частоту, можно найти

$$a_1 = a_2 = -\frac{\omega\rho_1(\omega + ku_n)}{k} d, \qquad b = \frac{\omega^2(\alpha+1)}{\omega - k\alpha u_n} d, \tag{3.33}$$

и переписать распределения u', v', P' — формулы (3.18)—(3.23) в виде: для горючего газа —

$$u_1' = \omega e^{kx} d e^{\omega t + iky}, \qquad v_1' = i\omega e^{kx} d e^{\omega t + iky}, \tag{3.34}$$

$$P_1' = -\frac{\omega\rho_1(\omega + ku_n)}{k} e^{kx} d e^{\omega t + iky},$$

для продуктов сгорания —

$$u_2' = \left[\frac{\omega^2(\alpha+1)}{\omega - k\alpha u_n} e^{-\frac{\omega x}{\alpha u_n}} - \alpha\omega\frac{\omega + ku_n}{\omega - k\alpha u_n}\right] d e^{\omega t + iky},$$

$$v_2' = \left[\frac{(\alpha+1)\omega^3}{ik\alpha u_n(\omega - k\alpha u_n)} e^{-\frac{\omega x}{\alpha u_n}} + i\alpha\omega\frac{\omega + ku_n}{\omega - k\alpha u_n}\right] d e^{\omega t + iky}, \tag{3.35}$$

$$P_2' = -\frac{\omega\rho_1(\omega + ku_n)}{k} e^{-kx} d e^{\omega t + iky}.$$

На рис. 6.16 изображены «линии тока» (линии, направления касательных к которым в каждой точке совпадают с направлением скорости) для некоторого момента времени. Видно, что характер течения до и после фронта пламени различен: перед фронтом пламени происходит монотонное расширение трубок тока на выпуклых участках фронта и монотонное их сужение — на вогнутых. В продуктах горения линии тока ведут себя немонотонно; сначала трубки тока сужаются, а затем расширяются. Отличие полей течения связано с вихревым характером течения продуктов горения за фронтом пламени.

Рассчитаем величину завихренности $\Omega = \partial v/\partial x - \partial u/\partial y$. Для горючего газа

$$\Omega = \frac{\partial v_1'}{\partial x} - \frac{\partial u_1'}{\partial y} = 0; \tag{3.36}$$

течение в нем потенциально: вдали от фронта пламени течение газа является невозмущенным — потенциальным, это свойство потенциальности (отсутствия завихренности) в силу теоремы Кельвина распространяется до поверхности разрыва.

Для продуктов сгорания

$$\Omega = \frac{\partial v_2'}{\partial x} - \frac{\partial u_2'}{\partial y} = i\,\frac{\alpha+1}{\alpha^2}\,\frac{\omega^2}{ku_n^2}(\omega + k\alpha u_n)\, e^{-\frac{\omega x}{\alpha u_n}} d e^{\omega t + iky} \neq 0 \tag{3.37}$$

завихренность не равна нулю; она возникает при пересечении потоком газа поверхности разрыва и затем сносится потоком. Максимальная завихренность возникает в точках перегиба искривленного фронта пламени, что, впрочем, следует непосредственно из соображений симметрии течения и отсутствия завихренности в наиболее выступающих и отставших точках фронта, где пересечение фронта газом происходит под прямым углом (см. свойства искривленного фронта пламени — § 1 этой главы).

Посмотрим, как распределена завихренность в продуктах горения в начальный момент времени $t=0$, с которого рассматривается задача; распределение завихренности при $t=0$ имеет вид

$$\Omega = i\,\frac{\alpha+1}{\alpha^2}\,\frac{\omega^2}{ku_n^2}(\omega + \alpha ku_n)\, e^{-\frac{\omega x}{\alpha u_n^0}} d e^{iky}, \tag{3.38}$$

т. е. завихренностью обладает все полупространство, заполненное продуктами сгорания, вплоть до $x=\infty$, где завихренность асимптотически стремится к нулю.

Возникает вопрос, каким образом оказалось, что в начальный момент времени, когда, по нашему предположению, только возникло возмущение (до этого течение было невозмущенным, с плоским фронтом пламени), завихренность от фронта пламени уже успела распространиться на весь объем продуктов сгорания. Вопрос этот связан со способом решения линеаризованных уравнений — в виде экспоненциальной зависимости искомых величин от времени и поперечной координаты. Как будет показано дальше, использованный метод решения позволяет найти частный вид неустойчивых возмущений, которые следует рассматривать как асимптотические. Это те возмущения, которые возникают за бесконечное время (от $t=-\infty$) из невозмущенного при $x=-\infty$ движения после взаимодействия с фронтом пламени. В рамках этой асимптотики вихревое поле во всем объеме продуктов горения успевает установиться везде, но с амплитудой тем меньшей, чем раньше данный элемент сгоревшей смеси прошел через пламя, подвергся химической реакции и приобрел свой вихрь, который он (элемент) потом сохраняет. Представив возмущение компонент скоростей и давления в виде ряда (или интеграла) Фурье по поперечной координате y

$$f'(x, y, t)=\sum_{n=1}^{\infty}{}' d_n e^{inky} h(x, t), \tag{3.39}$$

где $h(x, t)$ — функции типа, содержащихся в решениях (3. 34), (3. 35), можно рассмотреть возмущение, которое в начальный момент времени произвольным образом зависит от поперечной координаты y; однако его зависимость от продольной (вдоль потока) координаты x не может быть произвольной, она строго зафиксирована соотношениями (3. 34), (3. 35). Связано это с тем, что в задаче Л. Д. Ландау берется только одно значение инкремента для данного k — то, которое соответствует знаку минус перед корнем в выражении (3. 30). Знак плюс соответствует, казалось бы, устойчивому решению; однако это не так: как видно из (3. 34), (3. 35), при использовании в них выражения для инкремента с этим знаком, решения перестанут удовлетворять условиям ограниченности на $x=+\infty$ и поэтому коэффициент при них равен нулю.

Этот факт существен; примененный метод годится для отыскания неустойчивых решений, но не годится для доказательства устойчивости в случаях, когда она имеет место, и анализа устойчивых решений. Причина кроется в асимптотическом характере примененного метода (см. ниже раздел этого параграфа, посвященный анализу устойчивости с помощью преобразования Лапласа).

Наконец еще одно замечание. В исследовании Л. Д. Ландау рассматривались возмущения в плоскости (x, y), т. е. плоское возмущенное течение, но результаты легко распространить на случай, когда возмущения имеют объемный характер — зависят и от другой поперечной координаты z. При этом естественно представить возмущения в виде

$$f' \sim \exp(\omega t + ik_y y + ik_z z), \tag{3.40}$$

являющемся одним из слагаемых разложения произвольного возмущения (в плоскости (y, z)) в пространственный ряд Фурье, где k_y и k_z — составляю-

щие волнового вектора вдоль осей y и z. Если осуществить поворот системы координат в плоскости (y, z) на угол θ, т. е. осуществить преобразование

$$y' = y \cos \theta - z \sin \theta,$$

$$z' = y \sin \theta + z \cos \theta, \tag{3.41}$$

и выбрать угол θ так, чтобы

$$\operatorname{tg} \theta = k_z / k_y, \tag{3.42}$$

то в новой системе координат возмущение будет зависеть лишь только от одной поперечной координаты y, т. е. мы вернемся к уже рассмотренному случаю.

Эффекты, стабилизирующие плоский фронт пламени. Решение Маркштейна

Поскольку коротковолновые возмущения как наиболее быстро растущие являются самыми опасными в развитии гидродинамической неустойчивости, представляет интерес проанализировать, что может повлиять на их развитие. Выше уже говорилось, что для возмущений, длина волны которых сравнима с диффузионно-тепловой шириной фронта, само представление пламени в виде поверхности газодинамического разрыва является неправомерным и следует учитывать конечную ширину фронта пламени, т. е. изменения его структуры под влиянием газодинамических возмущений и связанное с этим изменение скорости распространения искривленного пламени по горючему газу.

Для того чтобы учесть влияние возмущений на скорость распространения пламени, Маркштейн [32—34] предложил считать скорость пламени не постоянной заданной величиной, а функцией кривизны фронта пламени (см. формулу (6. 55) главы 4), которая при малых искривлениях фронта может быть заменена второй производной формы поверхности фронта по поперечной координате y, т. е. $\partial^2 x_f / \partial y^2$. Маркштейн предложил следующее соотношение для нормальной скорости пламени

$$u_n = u_n^0 \left(1 - \mu \frac{\partial^2 x_f}{\partial y^2}\right), \tag{3.43}$$

где u_n^0 — нормальная скорость распространения плоского (невозмущенного) фронта пламени, u_n — нормальная скорость искривленного пламени, μ — константа пропорциональности (константа Маркштейна), имеющая размерность длины. В задачу при помощи соотношения (3. 43) вводится характерный масштаб — ширина фронта пламени, которая по порядку величины равна $l = \varkappa / u_n^0$ ($\varkappa$ — температуропроводность газа); поэтому константа Маркштейна из соображений размерности может быть представлена в виде

$$\mu = \mu^0 l = \mu^0 \frac{\varkappa}{u_n^0}, \tag{3.44}$$

где безразмерный множитель μ^0 может быть функцией других безразмерных параметров задачи (безразмерной энергии активации химической реакции в пламени, числа Льюиса, числа Прандтля и т. п.).

Если решать задачу с соотношением Маркштейна (3. 43), то следует изменить граничные условия на фронте пламени, связывающие газодинамические возмущения в горючем газе и в продуктах горения; сами же решения уравнений движения газа остаются прежними. Какие же изменения возникнут в граничных условиях?

В соотношениях (3. 25), (3. 26), связывающих скорость перемещения фронта пламени с пульсациями нормальных составляющих скорости горю-

чего газа и продуктов горения, следует учесть, что при возмущениях изменяется и скорость протекания вещества через фронт пламени. Тогда вместо соотношений (3. 25), (3. 26) следует использовать

$$u_1' - \frac{\partial x_f}{\partial t} = -\mu u_n^0 \frac{\partial^2 x_f}{\partial y^2}, \tag{3.45}$$

$$u_2' - \frac{\partial x_f}{\partial t} = -\mu \alpha u_n^0 \frac{\partial^2 x_f}{\partial y^2}. \tag{3.46}$$

Условие для касательной составляющей возмущения (3. 27) остается прежним, а условие равенства возмущений давления изменится. Действительно, на фронте пламени

$$P_1 - P_2 = \rho_2 U_{2n}^2 - \rho_1 U_{1n}^2 = \rho_1 U_{1n}^2 (\alpha - 1), \tag{3.47}$$

где U_{1n}, U_{2n} — нормальные составляющие скорости газа относительно фронта.

Если написать (3. 47) в приращениях, получим

$$P_1' - P_2' = 2\rho_1 u_n^0 (\alpha - 1) u_{1n}' = -2\rho_1 u_n^{02} (\alpha - 1) \mu \frac{\partial^2 x_f}{\partial y^2}, \tag{3.48}$$

это и есть последнее граничное условие на фронте пламени.

Если подставить в условия (3. 27), (3. 45), (3. 46), (3. 48) решения (3. 18)—(3. 24), то так же, как и в исследовании Л. Д. Ландау, получим линейную однородную алгебраическую систему уравнений относительно a_1, a_2, b и d. Приравнивая ее определитель нулю, получаем следующее характеристическое уравнение для $\tilde{\omega}$:

$$\tilde{\omega}^2 + \frac{2}{1+\alpha}(1 + \mu k)\,\tilde{\omega} - \frac{\alpha - 1 - 2k\alpha\mu}{\alpha(\alpha + 1)} = 0, \tag{3.49}$$

решения которого суть

$$\tilde{\omega} = -\frac{1}{1+\alpha}\left(1 + \mu^0 kl \pm \sqrt{\frac{\alpha^2 - \alpha - 1}{\alpha} + \mu^0 kl\,(\mu^0 kl - 2\alpha)}\right). \tag{3.50}$$

Таким образом, зависимость инкремента возмущений $\tilde{\omega}$ от волнового числа k оказывается более сложной, чем в исследовании Л. Д. Ландау. На рис. 6.17 представлены зависимости действительной части характеристической частоты $(\mathrm{Re}\ \omega)\varkappa/u_n^{02}$ от безразмерного волнового числа kl для трех случаев: исследования Л. Д. Ландау ($\mu=0$), $\mu > 0$ и $\mu < 0$.

При $\mu=0$ частота линейно зависит от волнового числа, при $\mu > 0$ зависимость слабее: при определенном $k=k_m$ достигается максимум $\mathrm{Re}\ \omega = \mathrm{Re}\ \omega_m$, т. е. имеется длина волны возмущений, которая соответствует наиболее быстро растущим возмущениям. При $k > k_m$ инкремент уменьшается и при

$$k = k_* = (\alpha - 1)/2\alpha\mu \tag{3.51}$$

обращается в нуль. Более коротковолновые возмущения (с $k > k_*$) вообще не растут, они являются устойчивыми.

Если константа Маркштейна $\mu < 0$, то зависимость инкремента от волнового числа более сильная, чем в исследовании Л. Д. Ландау, и коротковолновые возмущения не стабилизируются.

Таким образом, зависимость скорости распространения пламени от кривизны фронта позволяет в принципе объяснить возможность стабилизации коротковолновых возмущений на фронте пламени. В исследовании Маркштейна остается невыясненным, какой знак и какова величина у введенной

в теорию феноменологической константы μ, как она зависит от диффузионно-тепловых и кинетических характеристик горючей смеси. Предполагается, что эту зависимость можно получить из теоретического анализа либо из специальных экспериментов.

Решение Маркштейна позволяет найти длину волны, растущую с максимальной скоростью. Предположив, что неустойчивость пламени проявляется именно через эту длину волны, равную $2\pi/k_m$, Маркштейн сопоставил ее с характерными размерами ячеек в ячеистых пламенах, которые, по его мнению, являются следствием гидродинамической неустойчивости плоского пламени. Чтобы провести это сопоставление, Маркштейн осуществил широкую серию экспериментов с ячеистыми пламенами [33, 34]. Наиболее устойчивую и ярко выраженную картину ячеистых пламен удалось получить на пористых плоских горелках. При определенных составах горючей смеси плоское пламя над такой горелкой распадается на ячейки.

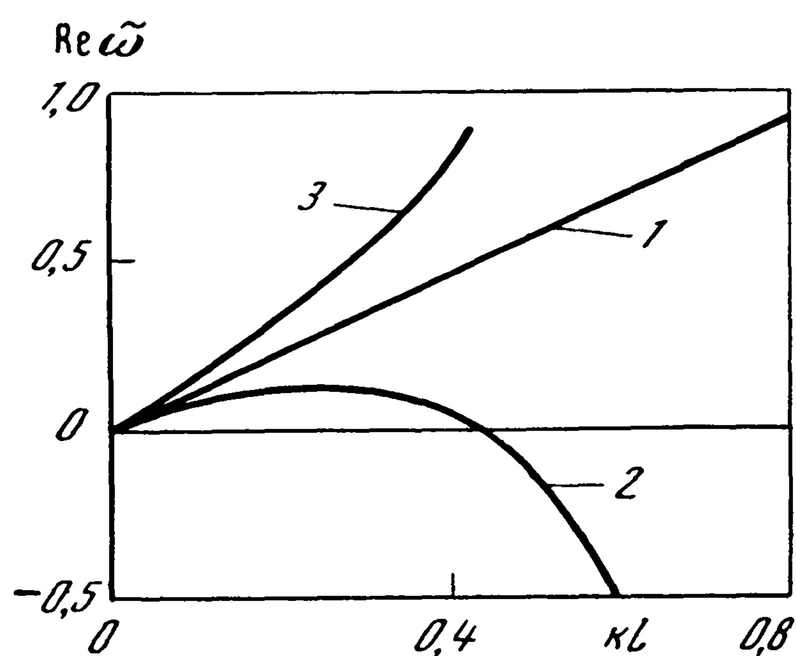


Рис. 6.17

Зависимость инкремента нарастания возмущений от безразмерного волнового числа kl при различных значениях константы Маркштейна; $\mu=0$ (кривая *1*), $\mu > 0$ (*2*), $\mu < 0$ (*3*)

Ячейки могут иметь разный размер в зависимости от условий горения, могут быть неподвижными или находиться в динамическом равновесии: одни ячейки дробятся, а вместо них образуются новые. Проведенные Маркштейном оценки (а в теории Маркштейна можно говорить именно о порядке величины, так как в нее входит неизвестный безразмерный множитель μ^0) совпали с действительными размерами ячеек. В работе [35] сравнение с экспериментами было предпринято с обратной целью: для экспериментального определения константы Маркштейна.

Следует иметь в виду, что образование ячеистых пламен, несомненно, является нелинейным эффектом, и описать это явление более полно можно лишь в рамках нелинейной теории. Интересная попытка построить модель ячеистого пламени, принимая во внимание только диффузионно-тепловые явления и задавая распределенные и соответствующим образом расположенные источники и стоки, была предпринята Шульц-Груновым (F. Schultz-Grunow) [36]. Приближенная теория ячеистого пламени приведена ниже в этом параграфе.

Отметим, что идея Маркштейна об учете влияния процессов переноса лишь в соотношении для скорости распространения пламени аналогична стабилизирующему эффекту, исследованному ранее Л. Д. Ландау в связи с горением жидких взрывчатых веществ, о котором будет рассказано в отдельном разделе. В этой работе было показано, что поверхностное натяжение жидкости при наличии силы тяжести может стабилизировать горение. Учет кривизны в решении Маркштейна аналогичен введению некоторого эффективного поверхностного натяжения на фронте пламени и поэтому приводит к стабилизации решения (при положительном μ).

Остановимся теперь на тех приближениях, которые лежат в основе уточнения теории Л. Д. Ландау, предложенного Маркштейном. Физический смысл их станет более ясным, если в соотношении (3. 43) для константы Маркштейна использовать связь с шириной фронта пламени (3. 44). Тогда

в выражении (3. 43) перед кривизной фронта появится безразмерный параметр — величина, обратная числу Пекле. Именно, (3. 43) перепишется в виде

$$\frac{u_n}{u_n^0}=1-\frac{\mu^0}{\mathrm{Pe}}\frac{1}{k}\frac{\partial^2 x_f}{\partial y^2}, \qquad (3.52)$$

где $\mathrm{Pe}=u_n^0/k\varkappa$ — число Пекле, построенное по нормальной скорости распространения плоского пламени, волновому числу и температуропроводности; его физический смысл заключается в сопоставлении длины волны возмущения $2\pi/k$ с тепловой шириной пламени $\varkappa/u_n^0$.

Таким образом, формулу (3. 43) можно рассматривать также как первый член в разложении нормальной скорости распространения пламени по малому безразмерному параметру — обратной величине числа Пекле. Такое представление скорости тем точнее, чем больше число Пекле, т. е. чем больше отношение длины волны возмущения к тепловой ширине фронта пламени.

Исследование Л. Д. Ландау с математической точки зрения является асимптотически верным при стремлении числа Пекле (или числа Рейнольдса, которое в газах по порядку величины равно числу Пекле, поскольку вязкость $\nu\approx\varkappa$) к бесконечности. Решение Маркштейна при этом можно рассматривать как отыскание следующего приближения по малому параметру, характеризующему эту асимптотику.

Однако почему разложение в линейном приближении по $1/\mathrm{Pe}$ использовалось только в представлении нормальной скорости распространения пламени, а для других величин задачи учитывались только нулевые члены разложения? Причиной этого является сильная зависимость скорости пламени от температуры в зоне реакции — искривление пламени вызывает возмущение температуры в зоне реакции, что при больших энергиях активации реакции сильно влияет на скорость пламени. Так, например, если для оценки константы Маркштейна использовать результат исследования диффузионно-тепловой устойчивости пламени, приведенного в четвертой главе (см. формулу (6. 56) этой главы), можно получить

$$\mu^0=\frac{\varkappa-D}{\varkappa}\frac{E\,(T_b-T_0)}{2RT_b^2}+\frac{D}{\varkappa}, \qquad (3.53)$$

т. е. константа Маркштейна оказывается большой величиной, пропорциональной безразмерной энергии активации химической реакции при числе Льюиса $\mathrm{Le}=D/\varkappa$, не равном единице*. Таким образом, в разложении по $1/\mathrm{Pe}$ для нормальной скорости пламени присутствует большой множитель, которого нет в других разложениях. Это и позволяет использовать в исследовании лишь одно поправочное соотношение с одной феноменологической константой, а остальные соотношения, в которых константы пропорциональности значительно меньше по абсолютной величине, опустить.

Строго говоря, характеристическую частоту в приближении Маркштейна, следует также искать в виде разложения по $1/\mathrm{Pe}$:

$$\mathrm{Re}\,\omega=\mathrm{Re}\,\omega^0\,[1-h\,(\mu^0,\ k,\ \alpha)/\mathrm{Pe}], \qquad (3.54)$$

где $\mathrm{Re}(\omega^0)$ — инкремент возмущений в исследовании Л. Д. Ландау, а $h\,(\mu^0, k, \alpha)$ — множитель, который следует определить. Поэтому формула (3. 50)

* В главе 4 вычислена также константа Маркштейна для сферического и цилиндрического пламени (см. формулы (6.57)—(6.59) этой главы).

для $\tilde{\omega}$ должна быть упрощена, в ней следует произвести разложение по $1/\mathrm{Pe}$. Если это сделать, то для h получаем выражение

$$h(\mu^0, k, \alpha) = -\alpha\mu^0 \frac{\sqrt{\alpha(1+\alpha-\alpha^2)}+\alpha^2}{\sqrt{\alpha(1+\alpha-\alpha^2)}\left(\sqrt{\alpha(1+\alpha-\alpha^2)}-\alpha\right)}. \tag{3.55}$$

Для того чтобы изменить знак у инкремента — перейти к устойчивым возмущениям, необходимо проводить вычисления с числами Пекле $\mathrm{Pe} \sim 1/h$, т. е. проводить экстраполяцию решения на конечные числа Пекле порядка единицы.

Теперь обсудим вопрос: почему нормальную скорость распространения пламени следует связывать с кривизной фронта пламени — второй производной высоты поверхности по координате вдоль фронта?

Изменение скорости пламени должно обладать, естественно, свойством симметрии — не зависеть от замены координаты y на $-y$, поэтому в зависимость должна входить инвариантная относительно выбора оси y производная $\partial^2 x_f/\partial y^2$. Кроме того, максимальный эффект следует ожидать на выпуклостях и вогнутостях искривленного фронта пламени, где рассеяние или, наоборот, концентрация тепловых и диффузионных потоков проявляется в наибольшей степени, а вторая производная, как известно, характеризует именно степень выгнутости (выпуклости) поверхности. Кроме того, вторая производная обладает важным свойством линейности, что позволяет проводить исследования на устойчивость при использовании соотношения Маркштейна в том же линейном приближении бесконечно малых возмущений, которое было использовано в исследовании Л. Д. Ландау.

Влияние ускорения на гидродинамическую неустойчивость пламени

Сильное влияние на гидродинамическую неустойчивость плоского фронта пламени может оказывать силы тяжести. В зависимости от того, распространяется фронт пламени вверх или вниз, влияние ее различно.

При распространении пламени вверх более тяжелый, несгоревший газ находится над горячими продуктами горения. Граница раздела между ними — фронт пламени — неустойчива даже в отсутствие протока вещества через нее в силу тейлоровской неустойчивости границы раздела двух сред различной плотности. Естественно поэтому ожидать, что гидродинамическая неустойчивость фронта пламени при распространении горения вверх будет возникать скорее, чем в случае, когда действие силы тяжести отсутствует. Напротив, при распространении плоского пламени вниз сила тяжести будет препятствовать развитию гидродинамической неустойчивости: объемы с горючей газовой смесью, выносимые вверх вместе с искривлениями фронта пламени, должны под действием силы тяжести опуститься вниз.

Если учитывать влияние силы тяжести, то решение линеаризованных уравнений возмущенного движения газа не изменяется: при линеаризации уравнений при постоянной плотности газа член, описывающий влияние силы тяжести, из уравнения выпадет. Но граничные условия на фронте пламени изменятся: в условии (3.48) следует учесть, что перемещение дополнительной массы газа (горячий газ заменяется холодной тяжелой горючей смесью) в поле тяжести вызывает перепад давления. Тогда оно примет вид

$$P_1' - P_2' = (\rho_1 - \rho_2)\, g x_f - 2\rho_1 u_n^{02} (\alpha - 1)\, \mu \frac{\partial^2 x_f}{\partial y^2} \tag{3.56}$$

(g — ускорение силы тяжести).

Если использовать это условие вместо прежнего — (3. 48), то инкремент задачи станет равным

$$\tilde{\omega} = \frac{\omega}{k\alpha u_n^0} = -\frac{1}{\alpha+1}\Big[1 + \mu k \pm$$
$$\pm \sqrt{\frac{\alpha^2+\alpha-1}{\alpha} + \mu k(\mu k - 2\alpha) - \frac{\alpha^2-1}{\alpha^2}\frac{g}{k u_n^{02}}}\Big]. \quad (3.57)$$

Границу устойчивости получим, приравняв $\tilde{\omega}_2$ нулю:

$$1 - \frac{\alpha}{\alpha-1} 2\mu k - \frac{g}{\alpha k u_n^{02}} = 0, \quad (3.58)$$

откуда следует выражение для критического значения волнового числа

$$\frac{k}{k_*} = \frac{1}{2}\left(1 \pm \sqrt{1 - \mathrm{Fr}^{-1}}\right),$$
$$\mathrm{Fr} = \frac{\alpha k_* u_n^{02}}{4g} = \frac{(\alpha-1)\, u_n^{02}}{8g\mu^0 l}, \quad (3.59)$$

где Fr — число Фруда, k_* дается формулой (3. 51). Согласно принятому знаку ускорения, $\mathrm{Fr} > 0$, если ускорение направлено в сторону исходной смеси, и $\mathrm{Fr} < 0$, если оно направлено в сторону продуктов сгорания.

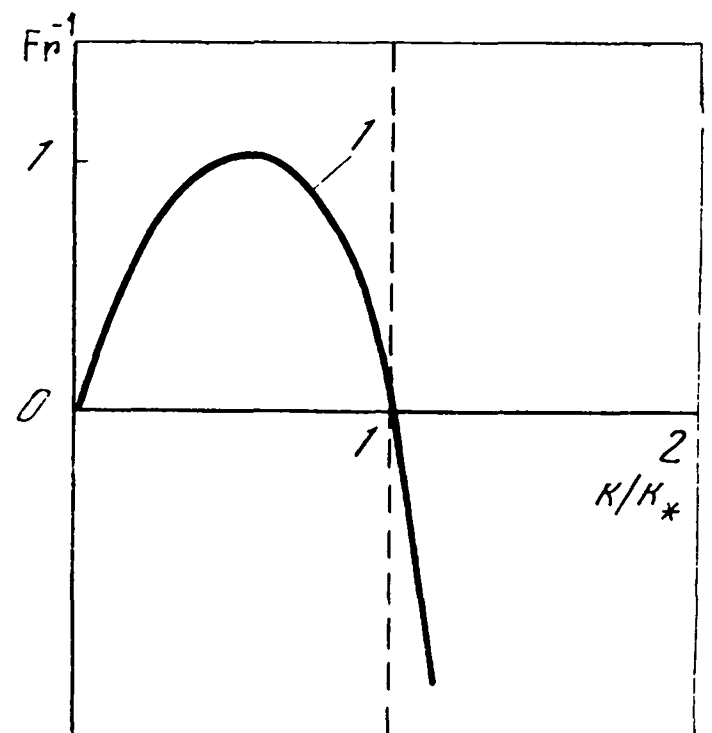


Рис. 6.18

Влияние ускорения на границу устойчивости пламени, распространяющегося в поле массовых сил
Область неустойчивости расположена под кривой 1

Рис. 6.18 позволяет проследить влияние ускорения на границу устойчивости пламени, распространяющегося в поле массовых сил. При $g=0$ граница устойчивости соответствует теории Маркштейна: длинноволновые возмущения с волновым числом $k < k_*$ неустойчивы, а коротковолновые затухают.

Если пламя распространяется по направлению действия силы, вызывающей ускорение ($\mathrm{Fr} > 0$), то появляется новая область устойчивости. При достаточно большом ускорении, когда $\mathrm{Fr} < 1$, неустойчивая область вовсе пропадает — ускорение обеспечивает полную (ко всем длинам волн) стабилизацию фронта пламени. Физической причиной этого эффекта является то, что возникающий дополнительный перепад давления на фронте пламени препятствует увеличению амплитуды искривления пламени, препятствует подъему тяжелого газа вверх и опусканию легкого газа вниз.

Если пламя распространяется против направления ускорения, то $\mathrm{Fr} < 0$ и область неустойчивости расширяется: при увеличении ускорения неустойчивыми становятся возмущения с меньшей длиной волны. В пределе $u_n^0 \to 0$ ($\mathrm{Fr} \to \infty$) неустойчивыми являются возмущения всех длин волн. Этот предел отвечает тейлоровской неустойчивости: поверхность раздела двух жидкостей с различными плотностями неустойчива, если ускорение направлено в сторону менее плотной жидкости.

В экспериментах с пламенами, распространяющимися в вертикальной трубе, отмечается, что при распространении пламени вверх оно с большей легкостью становится сначала ячеистым, а затем разбивается на отдельные очажки, чем при распространении пламени вниз.

Мы рассмотрели влияние на гидродинамическую неустойчивость пламени ускорения силы тяжести; однако подобные эффекты возникают и тогда, когда

ускорение возникает в силу других причин: при падении на фронт пламени ударной волны, при воздействии акустической волны — в этом случае ускорение, действующее на фронт пламени периодически изменяется и по величине, и по знаку, поэтому периодически возникает стабилизирующее и дестабилизирующее влияние. Если, скажем, в трубе, по которой распространяется пламя, возникли акустические колебания, то фронт пламени подвергается действию ускорения, которое периодически меняет знак, поэтому неустойчивость фронта пламени попеременно то проявляется сильнее, то уменьшается. В экспериментах [32] действительно наблюдалось такое поведение фронта пламени: ячеистая структура фронта пламени то становилась более выраженной, то пропадала, причем эти изменения происходили в ритме акустических колебаний.

Было обнаружено и обратное влияние изменений структуры пламени на возбуждение акустических колебаний в камере сгорания. В работе [37] установлено, что с появлением ячеек на пламени связано возникновение пульсаций давления в камере сгорания: они появляются только при возникновении ячеек. Более того, при воздействии искусственных колебаний на пламя при наличии ячеистой структуры пламени эти колебания усиливались; если же пламя было гладким, колебания затухали. Таким образом, появление ячеек является, по-видимому, одной из существенных причин возникновения вибрационного горения. Подробнее эти вопросы изложены в монографии [38].

Отметим в заключение, что влияние ускорения на устойчивость пламени возникает также при распространении пламени с переменной скоростью, как это, например, происходит при распространении пламени в закрытом объеме, в условиях повышающегося давления. Если подсчитать ускорение на фронте пламени, например по полю течения, которое рассматривалось во втором параграфе этой главы при изучении Махе-эффекта в сферическом сосуде с центральным поджиганием, то окажется, что величина ускорения максимальна к концу горения — при приближении пламени к стенкам сосуда, и знак его таков, что эффект воздействия на пламя дестабилизирующий. Это приводит к тому, что пламя к концу горения разбивается на ячейки; экспериментальные наблюдения подтверждают эти соображения (см. [21]).

Влияние эффектов переноса на гидродинамическую неустойчивость пламени

Феноменологический учет стабилизирующих фронт пламени факторов, предложенный Маркштейном, неявно включает влияние эффектов переноса, характеризуемых вязкостью и теплопроводностью газа, коэффициентами диффузии участвующих в химической реакции горения веществ, но влияние всех этих факторов сосредоточено в одном феноменологическом параметре μ. Представляет интерес теоретически проанализировать функциональную связь параметра μ с величинами, характеризующими эффекты переноса (числами Прандтля и Льюиса), а также кинетику химической реакции.

Эффекты переноса при искривленном фронте пламени проявляются в первую очередь внутри пламени, обеспечивая соответствующую диффузионно-тепловую структуру пламени, определяя скорость отвода тепла из зоны химической реакции и подвода реагирующих компонент и тем самым влияя на скорость распространения пламени. С другой стороны, вязкость влияет на поле возмущенного течения газа и вне пламени.

Как уже говорилось, теория Л. Д. Ландау имеет асимптотический характер — при стремлении к бесконечности числа Рейнольдса, построенного по нормальной скорости пламени и длине волны возмущения. Влияние эффектов переноса может быть учтено, если будут рассмотрены следующие члены

асимптотического разложения всех величин по малому параметру задачи — обратной величине числа Рейнольдса.

Для решения подобных задач в настоящее время разработаны асимптотические методы сращиваемых разложений; о них уже рассказывалось в главе 5. Применительно к задаче о гидродинамической неустойчивости плоского фронта пламени, рассматриваемого в нулевом приближении как газодинамический разрыв, суть метода заключается в следующем.

Рассмотрим в безразмерном виде систему уравнений движения вязкого реагирующего газа, которая описывает поле течения, процессы диффузии и теплопроводности во всей области — в горючем газе, продуктах горения и внутри пламени:

$$\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t}+\operatorname{div}\tilde{\rho}\mathbf{u}=0, \tag{3.60}$$

$$\frac{\partial\mathbf{u}}{\partial t}+(\mathbf{u}\nabla)\mathbf{u}=-\frac{1}{\tilde{\rho}}\operatorname{grad}\tilde{P}+\varepsilon\tilde{\nu}\Delta\mathbf{u}+\varepsilon\left(\frac{\zeta}{\nu_1}+\frac{\tilde{\nu}}{3}\right)\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathbf{u}, \tag{3.61}$$

$$\varepsilon\frac{\varkappa_1}{\nu_1}\left(c\tilde{\rho}\frac{\partial T}{\partial t}+c\tilde{\rho}\mathbf{u}\nabla T\right)=\varepsilon^2\left(\frac{\varkappa_1}{\nu_1}\right)^2\operatorname{div}(\tilde{\varkappa}\tilde{\rho}c\nabla T)+Q\tilde{\rho}\tilde{W}(a,\ T), \tag{3.62}$$

$$\varepsilon\frac{\varkappa_1}{\nu_1}\left(\tilde{\rho}\frac{\partial a}{\partial t}+\tilde{\rho}\mathbf{u}\nabla a\right)=\varepsilon^2\left(\frac{\varkappa_1}{\nu_1}\right)^2\operatorname{div}\left(\tilde{\rho}\frac{D}{\varkappa_1}\nabla a\right)-\tilde{\rho}\tilde{W}(a,\ T). \tag{3.63}$$

Здесь пространственные производные берутся по координатам, отнесенным к внешнему масштабу L; введены безразмерные скорость $\mathbf{u}=\mathbf{U}/u_n$, время $t=\tau u_n/L$, плотность $\tilde{\rho}=\rho/\rho_1$, давление $\tilde{P}=P/\rho_1 u_n^2$, а коэффициенты температуропроводности и кинематической вязкости отнесены к своим значениям в исходной смеси: $\tilde{\varkappa}=\varkappa/\varkappa_1$, $\tilde{\nu}=\nu/\nu_1$; c — теплоемкость при постоянном давлении; Q — тепловой эффект реакции; безразмерная скорость химической реакции равна $\tilde{W}=\tau_r W/\rho$, где $\tau_r=\varkappa/u_n^2$ — характерное время химической реакции; ζ — объемный коэффициент вязкости.

Число Рейнольдса Re в теории распространения пламени естественно строить по нормальной скорости пламени u_n, характерному внешнему масштабу задачи L и вязкости холодной горючей смеси ν_1. Обратная величина числа Рейнольдса $\varepsilon=1/\mathrm{Re}=\nu_1/u_nL$ является малым параметром, который характеризует отношение внутреннего масштаба — ширины фронта пламени $\varkappa/u_n$ (в газе коэффициент кинематической вязкости совпадает по порядку величины с коэффициентами диффузии и температуропроводности: $\nu\approx D\approx\varkappa$) к внешнему масштабу L.

Уравнения (3. 60)—(3. 63) выписаны в предположении, что влияние массовых сил, перекрестных эффектов переноса, радиационного переноса тепла несущественно; учтено также, что кинетическая энергия движения газа и работа сил давления малы по сравнению с тепловой энергией газа.

Система уравнений (3. 60)—(3. 63) сложна; сложность уравнений обычной гидродинамики вязкого нереагирующего газа усугубляется экзотермической химической реакцией и процессами диффузии и теплопроводности.

Рассмотрим случай, когда можно получить приближение решения системы, используя малость параметра ε. Обратим внимание, что различные члены уравнений (3. 60)—(3. 63) имеют разный порядок величины. В уравнениях энергии (3. 62) и переноса вещества (3.63) члены в левой части имеют порядок ε, а члены, описывающие молекулярный перенос тепла и реагирующего компонента, — порядок ε^2. Это означает, что везде, кроме узких областей, в которых градиенты температуры и концентрации велики (порядка $\varepsilon^{-1}=\mathrm{Re}$), можно пренебрегать процессами переноса; относительная ширина

этих областей должна быть порядка ε, поскольку изменение концентрации и температуры ограниченно, а градиенты имеют порядок $1/\varepsilon$. Таким образом, все пространство, занятое газом, распадается на области, занятые несгоревшим газом, где реакция еще не идет, так как газ не успел разогреться, и области, занятые горючими продуктами сгорания, где реакция уже не идет из-за полного выгорания горючей компоненты, а между этими областями существуют узкие переходные зоны, где протекают интенсивная химическая реакция и процессы переноса. В пределе больших чисел Рейнольдса ($Re \to \infty$ или $\varepsilon \to 0$) переходные зоны становятся поверхностями разрыва, на которых скачком изменяются скорость, плотность, температура газа и концентрация реагирующего вещества. Вне поверхностей разрыва членами, ответственными за процессы переноса, в уравнениях реагирующего вязкого газа (3. 60)—(3. 63) можно пренебрегать и решать систему уравнений для идеального нереагирующего газа (газодинамическая теория горения). Этими представлениями широко пользуются в различных исследованиях, в частности при исследовании гидродинамической неустойчивости.

Структура ламинарного пламени описывается системой уравнений, которая получается из системы (3. 60)—(3. 63) переходом к внутреннему пространственному масштабу $\varkappa/u_n$ и внутреннему масштабу времени (внутренняя задача). Для этого нужно ввести вместо переменных x и t новую пространственную координату $x_*=x\,Re=x/\varepsilon$ и новое время t/t_r. Переходя в получившихся после этой замены уравнениях к пределу $\varepsilon=1/Re \to 0$, придем к системе уравнений, описывающих «внутреннее» решение задачи; эту систему уравнений мы исследовали в главах 4 и 5. Предельный переход $1/Re \to 0$ означает, что структура фронта пламени рассматривается как бы «под микроскопом», при большом увеличении, причем растяжение масштаба производится в направлении, в котором резко изменяются все основные величины — скорость, температура, концентрации реагентов, плотность. В масштабе x_* ширина фронта пламени составляет величину порядка единицы.

Если исследовать задачу в следующем приближении по обратной величине числа Рейнольдса, то во внешних переменных, в которых фронт пламени был газодинамическим скачком, он приобретет конечную ширину, а во внутренних переменных, в которых внешнее газодинамическое поле находилось на «бесконечности», следует учитывать его взаимодействие с внутренней диффузионно-тепловой структурой.

С математической точки зрения задача о гидродинамической устойчивости пламени является задачей теории сингулярных возмущений, включающей методы решения дифференциальных уравнений с малым параметром при старшей производной. Сингулярности возникают из-за того, что в нулевом приближении по малому параметру на поверхности фронта пламени все величины, характеризующие состояние газа, — температура, давление, плотность, скорость, концентрации компонент и их производные — терпят разрыв. Сглаживание решения в следующем приближении происходит на масштабах порядка ширины фронта пламени, т. е. сравнимых с порядком следующего приближения; это затрудняет использование регулярной процедуры разложения всех величин в асимптотический ряд по $1/Re$ во всей области течения газа — от горючего газа до продуктов горения.

Последовательный асимптотический анализ задачи о гидродинамической устойчивости пламени по методу Жермена—Гиро проведен в работе [39]. Были выделены две области течения газа вблизи пламени: внешняя, в которой градиенты всех величин малы (вне пламени), и узкая область внутри пламени, где имеются большие градиенты. Во внешней области для определения сле-

дующего приближения может быть использован обычный, регулярный метод последовательных приближений, т. е. решение задачи можно искать в виде регулярного разложения по малой величине 1/Re. Внутри пламени обычный метод последовательных приближений применять нельзя, так как решение задачи в нулевом приближении разрывно. Но зато область течения внутри пламени мала по сравнению со всей областью возмущенного течения. Ее можно учесть интегрально, изменив соответствующим образом граничные условия на поверхности разрыва. Используя то обстоятельство, что внешнее решение задачи, имеющее соответствующий порядок по малому параметру, должно удовлетворять граничным условиям на фронте пламени того же порядка, можно получить решение задачи в нулевом и следующих приближениях. При этом нулевое приближение является решением Л. Д. Ландау.

В [39] было выяснено, что при определении следующего приближения к решению Л. Д. Ландау следует учитывать одновременно целый ряд эффектов, имеющих один и тот же порядок величины (в работах [40—44] учитывались лишь некоторые из них): 1) влияние искривлений пламени на процессы диффузии, теплопроводности и вязкости во фронте пламени, 2) изменение скорости химической реакции в связи с возмущениями температуры пламени, 3) влияние конечной ширины фронта пламени (инерционность фронта), 4) изменение плотности газа за фронтом пламени из-за возмущений температуры, 5) действие вязкости на движение газа вне фронта пламени.

Здесь не упомянуто влияние силы тяжести, которое проявляется уже при решении задачи в нулевом приближении по 1/Re.

Исследование показало, что критическое число Рейнольдса должно зависеть от чисел Прандтля, Пекле и Льюиса, степени теплового расширения газов, а также от безразмерной энергии активации, характеризующей изменение скорости химической реакции под воздействием возмущений. Вязкость газа всегда оказывает стабилизирующее влияние на пламя, теплопроводность сама по себе практически не влияет непосредственно на движение газа, но изменение скорости химической реакции из-за изменения в условиях тепло- и массопередачи во фронте пламени может быть как стабилизирующим, так и дестабилизирующим фактором. Все зависит от соотношения между коэффициентами диффузии и температуропроводности: если $D > \varkappa$, то влияние химической реакции на гидродинамическую устойчивость пламени оказывается дестабилизирующим.

Следующее приближение к решению Л. Д. Ландау показывает, что подход Маркштейна, вообще говоря, не является полным, так как необходимо учитывать поправки к нулевому приближению не только в одном граничном условии на фронте пламени, определяющем скорость его распространения по горючей смеси, но также в уравнениях движения и уравнениях диффузии и теплопроводности, — в них следует учитывать диссипативные члены. Подход Маркштейна, как уже говорилось, оправдан в том случае, когда энергия активации химической реакции настолько велика, что в решении можно сохранить только члены, содержащие множителем этот большой параметр задачи, а остальные члены опустить. Подобная процедура не всегда верна; процессы диффузии и теплопроводности в пламени могут так компенсировать друг друга, что зависимость скорости пламени от температуры исчезает и роль большого множителя сводится на нет. Именно это происходит при $\varkappa = D$, т. е. при числе Льюиса, равном единице (см. (3. 53)).

Отметим, что взаимодействие внешнего гидродинамического поля и внутренней структуры пламени, если решать задачу в следующем приближении асимптотическим методом, выбрав в качестве малого параметра обратную

величину числа Рейнольдса, проявляется в том, что во фронте пламени появляются переменные вдоль фронта конвективные потоки, которым перераспределяют тепло и вещество вдоль пламени, влияя, таким образом, на скорость химической реакции. Это и есть эффект растяжения, обсуждавшийся в главе 5 (§ 7), который связан с воздействием переменного гидродинамического поля на диффузионно-тепловую устойчивость пламени. В этом приближении скорость пламени (скорость тонкой δ-функциональной поверхности горения) зависит не только от кривизны пламени, но и от расходимости потока перед пламенем, определяемой величиной $\partial v_1/\partial y$.

Устойчивость ламинарного плоского фронта пламени в первом приближении по обратной величине числа Рейнольдса зависит от его структуры. В большинстве случаев ввиду сложности химического превращения при горении структура пламени неизвестна. Поэтому феноменологические модели типа модели Маркштейна принципиально полезны. Неизвестные константы в них можно определять из эксперимента, подменяя опытом теоретическое изучение структуры фронта пламени. Если это не связано с большими трудностями и дает необходимую информацию, то такую постановку задачи следует считать вполне оправданной.

Исследование гидродинамической неустойчивости с использованием преобразования Лапласа

В исследовании гидродинамической неустойчивости, выполненном Л. Д. Ландау, вся область с продуктами горения была заполнена завихренным потоком, как будто искривленный фронт пламени порождал завихренность уже в течение длительного времени и сносивший ее поток газа успел заполнить всю область. Вид возмущений поля течения горючей смеси и продуктов горения при отыскании решения в виде $\exp(\omega t + iky)$ оказывается строго определенным, но система характеристических частот задачи является неполной.

При отыскании области неустойчивости нет необходимости рассматривать всевозможные возмущения; достаточно найти хотя бы одно неустойчивое возмущение, чтобы утверждать, что решение исходной стационарной задачи является неустойчивым, — такое возмущение и было найдено Л. Д. Ландау.

В ряде ситуаций, однако, необходимо не только установить сам факт неустойчивости, но и проследить, как неустойчивость развивается во времени. Такая постановка вопроса требует (в линейном приближении) рассмотрения начальных возмущений произвольного вида. Здесь мы специально проанализируем явление гидродинамической неустойчивости под этим углом зрения, используя для решения задачи преобразование Лапласа.

Будем исходить из системы линеаризованных уравнений (3. 6)—(3. 8) и уравнения для возмущения давления (3. 9).

Для дальнейшего удобно ввести функцию тока ψ:

$$u' = \frac{\partial \psi'}{\partial y}, \qquad v' = -\frac{\partial \psi'}{\partial x}. \tag{3.64}$$

Из уравнений (3. 6), (3.7) можно получить уравнение для функции тока. Для этого нужно продифференцировать первое уравнение по y, второе по x и вычесть из первого уравнения второе. В результате с учетом соотношений (3. 64) получим

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi'}{\partial y^2}\right) + u^0 \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi'}{\partial y^2}\right) = 0. \tag{3.65}$$

Вектор вихря в случае плоского течения, которое здесь рассматривается, направлен вдоль координаты z и равен

$$\Omega(t, x, y) = \frac{\partial v'}{\partial x} - \frac{\partial u'}{\partial y} = -\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi'}{\partial y^2}\right), \tag{3.66}$$

так что уравнение (3. 65) можно переписать в виде

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} + u^0 \frac{\partial \Omega}{\partial x} = 0. \tag{3.67}$$

Применим к уравнениям (3. 6)—(3. 9), (3. 66), (3. 67) преобразование Лапласа

$$\tilde{f}(s, x, y) = \int_0^\infty f(t, x, y) e^{-st} dt. \tag{3.68}$$

Уравнения (3. 8), (3. 9), (3. 66), не содержащие временных производных, при применении преобразования Лапласа полностью сохраняют свой вид (нужно только поставить знак ~ над входящими в них функциями), и мы их выписывать не будем.

Уравнения (3. 6), (3. 7), (3. 67) примут вид

$$s\tilde{u}' - u'(0, x, y) + u^0 \frac{\partial \tilde{u}'}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \tilde{P}'}{\partial x}, \tag{3.69}$$

$$s\tilde{v}' - v'(0, x, y) + u^0 \frac{\partial \tilde{v}'}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \tilde{P}'}{\partial y}, \tag{3.70}$$

$$s\tilde{\Omega} - \tilde{\Omega}(0, x, y) + u^0 \frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial x} = 0. \tag{3.71}$$

Зависимость всех функций и их изображений от координаты y будем искать, как и раньше, в виде, пропорциональном $\exp iky$. Например, функцию тока будем искать в виде

$$\psi' = g(t, x) \exp iky, \qquad \tilde{\psi}' = g(s, x) \exp iky. \tag{3.72}$$

Общее решение уравнения вида (3. 67) имеет вид

$$\Omega = \Omega(x - u^0 t), \tag{3.73}$$

т. е. завихренность сносится потоком газа. В горючем газе исходная завихренность равна нулю *, и поэтому общее решение при $x < 0$ есть

$$\Omega = 0. \tag{3.74}$$

Подставляя $\tilde{\Omega} = 0$ и $\tilde{\psi}'$ из (3. 72) в преобразованное по Лапласу уравнение (3. 66) и удовлетворяя условию ограниченности решения при $x \to -\infty$, получим в горючей смеси

$$\tilde{\psi}_1' = \tilde{g}_1(s) e^{kx+iky}. \tag{3.75}$$

Из формул (3. 64), преобразованных по Лапласу, находим

$$\tilde{u}_1' = ik\tilde{g}_1(s) e^{kx+iky}, \qquad \tilde{v}_1' = -k\tilde{g}_1(s) e^{kx+iky}. \tag{3.76}$$

Возмущение давления удовлетворяет такому же уравнению, что и функция ψ_1', и имеет поэтому такой же вид

$$\tilde{P}_1' = \tilde{h}_1(s) \exp(kx + iky). \tag{3.77}$$

* Возможна и более общая постановка задачи с заданным вихрем в исходной смеси.

Подставляя выражения (3. 76), (3. 77) в уравнения (3. 69) и (3. 70), получим связь между начальными возмущениями составляющих скорости

$$u_1'(0, x, y)+iv_1'(0, x, y)=0 \qquad (3.78)$$

и между функциями $\tilde{h}_1(s)$ и $\tilde{g}_1(s)$

$$\begin{gathered}\tilde{h}_1=-i\rho_1(s+ku_n)\tilde{g}_1+F_1(0, x, y)\\ (F_1=k^{-1}\rho_1u_1'(0, x, y)\exp(-kx-iky)).\end{gathered} \qquad (3.79)$$

При отыскании решения в области $x>0$ течение газа уже нельзя считать безвихревым: в эту область непрерывно поступают частицы газа, проходящие через искривленное пламя, которые на нем приобретают завихренность.

Считая течение в начальный момент безвихревым, т. е. полагая $\Omega(0, x, y)=0$, найдем решение уравнения (3. 71):

$$\tilde{\Omega}(s, x, y)=\tilde{d}(s)\exp\left(-x\frac{s}{au_n}+iky\right). \qquad (3.80)$$

Подставляя это решение и выражение для $\tilde{\psi}'$ из (3. 72) в преобразованное по Лапласу уравнение (3. 66), определим функцию тока в области продуктов реакции:

$$\tilde{\psi}_2'=\left[\tilde{g}_2(s)e^{-kx}+\frac{a^2u_n^2\tilde{d}(s)}{k^2a^2u_n^2-s^2}e^{-\frac{x}{au_n}s}\right]e^{iky}. \qquad (3.81)$$

Из уравнений (3. 9) и (3. 64) находим

$$\tilde{u}_2'=\left[\tilde{g}_2(s)e^{-kx}+\frac{a^2u_n^2\tilde{d}(s)}{k^2a^2u_n^2-s^2}e^{-\frac{x}{au_n}s}\right]ike^{iky}, \qquad (3.82)$$

$$\tilde{v}_2'=\left[k\tilde{g}_2(s)e^{-kx}+\frac{asu_n\tilde{d}(s)}{k^2a^2u_n^2-s^2}e^{-\frac{x}{au_n}s}\right]e^{iky}, \qquad (3.83)$$

$$\tilde{P}_2'=\tilde{h}_2(s)e^{-kx}e^{iky}. \qquad (3.84)$$

Отметим, что первые слагаемые в (3. 82), (3. 83) описывают потенциальную часть возмущений, а вторые — вихревые возмущения.

Подстановка решений (3. 82)—(3. 84) в уравнения (3. 69) и (3. 70) приводит к соотношениям, связывающим начальные возмущения компонент вектора скорости в продуктах горения

$$v_2'(0, x, y)+iu_2'(0, x, y)=0 \qquad (3.85)$$

и функции $\tilde{h}_2(s)$ и $\tilde{g}_2(s)$:

$$\begin{gathered}\tilde{h}_2(s)=i\rho_2(s-kau_n)\tilde{g}_2(s)-F_2(0, x, y),\\ (F_2(0, x, y)=\rho_2k^{-1}u_2'(0, x, y)\exp(kx-iky)).\end{gathered} \qquad (3.86)$$

Соотношения (3. 85), (3. 86), относящиеся к области, заполненной продуктами горения, и аналогичные соотношения (3. 78), (3. 79) для холодного газа представляют собой наиболее общие ограничения, которые необходимо накладывать на спонтанные начальные возмущения, не связанные с введением в систему дополнительной массы и энергии.

Решения в областях $x<0$ и $x>0$ связаны между собой условиями (3. 25)—(3. 28), учитывающими непрерывность потоков массы и импульса на поверх-

ности фронта пламени. Задавая уравнение поверхности пламени по аналогии с другими величинами в виде

$$x_f = x_f(t,\ y) = x_f^0(t)\exp iky, \tag{3.87}$$

получим из условий (3. 25)—(3. 28)

$$\begin{gathered} s\tilde{x}_f - x_f(0, y) = \tilde{u}_1', \qquad s\tilde{x}_f - x_f(0,\ y) = \tilde{u}_2', \\ \tilde{v}_1' + u_n \frac{\partial \tilde{x}_f}{\partial y} = \tilde{v}_2' + \alpha u_n \frac{\partial \tilde{x}_f}{\partial y}, \qquad \tilde{P}_1' = \tilde{P}_2'. \end{gathered} \tag{3.88}$$

Подставляя в эти условия решения (3. 76), (3. 77), (3. 82)—(3. 84) и выражение (3. 87) и исключая функции $\tilde{h}_1(s)$ и $\tilde{h}_2(s)$ с помощью соотношений (3. 79), (3. 86), получим систему линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных $\tilde{g}_1(s)$, $\tilde{g}_2(s)$, $\tilde{d}(s)$ и $\tilde{x}_f^0(s)$:

$$\begin{gathered} k\tilde{g}_1 + k\tilde{g}_2 + \frac{s\alpha u_n}{k^2\alpha^2 u_n^2 - s^2}\tilde{d} + ik(\alpha - 1)u_n\tilde{x}_f^0 = 0, \\ ik\tilde{g}_1 - s\tilde{x}_f^0 = -x_f^0(0), \qquad ik\tilde{g}_2 + \frac{ik\alpha^2 u_n^2}{k^2\alpha^2 u_n^2 - s^2}\tilde{d} - s\tilde{x}_f^0 = -x_f^0(0), \\ \rho_1(s + ku_n)\tilde{g}_1 + \rho_2(s - k\alpha u_n)\tilde{g}_2 = F(0,\ 0,\ y) \qquad (F = -i(F_1 + F_2)). \end{gathered} \tag{3.89}$$

Выпишем решения для $\tilde{x}_f = \tilde{x}_f^0(s)\exp iky$ — амплитуды искривления фронта пламени и $\tilde{\Omega} = \tilde{d}(s)\exp(iky - (sx/\alpha u_n))$ — завихренности в продуктах горения:

$$\tilde{x}_f(s,\ y) = \frac{ik\alpha\rho_1^{-1}F(0,\ 0,\ y) + [2k\alpha u_n + (\alpha + 1)s]\,x_f^0(0)}{(\alpha + 1)(s - s_1)(s - s_2)}e^{iky}, \tag{3.90}$$

$$\tilde{\Omega}(s,\ y) = \frac{k(s + k\alpha u_n)}{(s - s_1)(s - s_2)}\left\{[2s - k(\alpha - 1)u_n]\frac{F(0,\ 0,\ y)}{(\alpha + 1)\rho_1 u_n} + i\frac{\alpha - 1}{\alpha}sx_f^0(0)\right\} \times$$

$$\times \exp[iky - (sx/\alpha u_n)], \tag{3.91}$$

где

$$s_{1,2} = \frac{ku_n}{\alpha + 1}(\alpha \pm \sqrt{\alpha^3 + \alpha^2 - \alpha}). \tag{3.92}$$

Чтобы получить функции-оригиналы, в соответствии с общими правилами применения преобразования по Лапласу нужно выполнить обратное преобразование

$$f(t,\ x,\ y) = \frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\gamma - i\infty}^{\gamma + i\infty}\tilde{f}(s,\ x,\ y)e^{st}ds, \tag{3.93}$$

которое устанавливает соответствие $\tilde{f}(s) \Rightarrow f(t)$. Прямая интегрирования в (3. 93) проходит на плоскости s справа от всех особых точек изображения.

Разлагая правые части выражений (3. 90) и (3. 91) на простые дроби и используя соответствия

$$\begin{gathered} \frac{1}{s - s_i} \Rightarrow e^{s_i t}, \quad e^{-sx/\alpha u_n} \Rightarrow \delta\left(t - \frac{x}{\alpha u_n}\right), \\ \frac{e^{-\frac{sx}{\alpha u_n}}}{s - s_i} \Rightarrow g_i(t,\ x) = \begin{cases} 0, & 0 < t < x/\alpha u_n, \\ \exp s_i[t - (x/\alpha u_n)], & t > x/\alpha u_n, \end{cases} \end{gathered} \tag{3.94}$$

27 Заказ № 1456

получим

$$x_f(t)=\left\{\frac{k\alpha}{\alpha+1}\left(i\frac{F(0,\ 0,\ y)}{\rho_1}+2u_n x_f^0\right)\frac{e^{s_1 t}-e^{s_2 t}}{s_1-s_2}+\right.$$

$$\left.+x_f^0(0)\frac{s_1 e^{s_1 t}-s_2 e^{s_2 t}}{s_1-s_2}\right\}e^{iky}, \tag{3.95}$$

$$\Omega(t,\ x,\ y)=\left[\frac{2k}{\alpha+1}\frac{F(0,\ 0,\ y)}{\rho_1 u_n}+ik\frac{\alpha-1}{\alpha}x_f^0\right]\delta e^{iky}+\frac{k^2u_n(\alpha-1)^2}{(s_1-s_2)(\alpha+1)}e^{iky}\times$$

$$\times\left\{\left[\frac{s_1-\alpha k u_n}{\alpha+1}\frac{F(0,\ 0,\ y)}{\rho_1 u_n}+i(s_1+ku_n)x_f^0\right]g_1(t,\ x)-\right.$$

$$\left.-\left[\frac{s_2-\alpha k u_n}{\alpha+1}\frac{F(0,\ 0,\ y)}{\rho_1 u_n}+i(s_2+ku_n)x_f^0\right]g_2(t,\ x)\right\}. \tag{3.96}$$

Зависимость $x_f(t)$ в (3. 95) определяется суммой двух членов, экспоненциально меняющихся во времени. Один из них, пропорциональный $\exp s_2 t$, уменьшается со временем, так как $s_2 < 0$, а другой, пропорциональный $\exp s_1 t$, возрастает, поскольку при горении всегда $\alpha > 1$ и, значит, $s_1 > 0$. Это слагаемое определяет асимптотику решения на больших временах — увеличение возмущений в силу неустойчивости пламени. Возникшее в начальный момент времени искривление поверхности пламени экспоненциально растет во времени с инкрементом s_1, зависящим от степени теплового расширения газа (см. рис. 6. 15).

Интересно проследить за поведением вихревых возмущений $\Omega(t,\ x,\ y)$ (см. (3. 96)). В начальный момент времени $t=0$, когда возникло искривление плоского фронта пламени, вихревые возмущения отсутствуют ($\Omega=0$) во всей области продуктов сгорания. Затем вихревые возмущения, непрерывно генерируемые пламенем, сносятся вместе с потоком газа в область $x > 0$ и вихревая область занимает все больший объем между поверхностями $x=x_f$ и $x=\alpha u_n t$: передняя ее граница совпадает с поверхностью пламени, а задняя перемещается вправо со скоростью движения продуктов горения (временная зависимость входит в виде комбинации $t-(x/\alpha u_n)$). Если следить за некоторой фиксированной точкой позади фронта пламени, то вихревые возмущения возникают в ней спустя время $t=x/\alpha u_n$, через которое сюда приходят частицы газа, находившиеся в начальный момент времени во фронте пламени.

Влияние вида начального возмущения на развитие гидродинамической неустойчивости во времени. Связь между исследованием Л. Д. Ландау и решением, полученным с помощью преобразования Лапласа

Приведенный выше анализ устойчивости был основан на решении задачи Коши при произвольном виде начальных возмущений; полученное решение показывает, что при стремлении времени к бесконечности (в действительности уже при $t \gg (ku_n)^{-1}$) из начального возмущения выделяется асимптотика, соответствующая экспоненциально растущему во времени возмущению и содержащая в экспоненте комбинацию $s_1 t+iky$. Иначе говоря, при больших временах асимптотика поведения возмущений стационарного состояния соответствует решению Л. Д. Ландау. Следует иметь в виду, что при переходе к большим временам необходимо также устремлять к нулю амплитуды решений: только при этом мы будем оставаться в рамках метода малых возмущений, который лежит в основе всего исследования.

Связь исследования устойчивости, в котором рассматриваются экспоненциальные решения задачи, с исследованием, основанным на применении пре-

образования Лапласа (или Фурье), была подробно проанализирована в работе [45] применительно к задаче о течении вязкой жидкости. Экспоненциальные решения, как было показано, соответствуют полюсам функций, к которым применяются обратные преобразования Лапласа, полюса ответственны за появление наиболее быстро растущих во времени возмущений экспоненциального вида. Эти возмущения в конечном счете определяют вид всего возмущенного течения; именно поэтому границы неустойчивости, полученные обоими методами, совпадают. Так исследование, выполненное Л. Д. Ландау, приводит к выводу об экспоненциальном нарастании возмущений с частотой

$$\omega_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{u_n}{\alpha + 1} \left(\sqrt{\alpha^3 + \alpha^2 - \alpha} - \alpha\right), \tag{3.97}$$

что находится в полном соответствии с асимптотикой выражений (3.95) и (3.96) при $t \to \infty$ (s_1 совпадает с ω_0). В свете только что сказанного отметим, что метод волновых решений применим только к изучению неустойчивых, растущих со временем решений основных линеаризованных уравнений, но он не пригоден для получения информации о том, как затухают со временем возмущения устойчивых решений.

Анализ устойчивости методом решения задачи Коши с помощью преобразования Лапласа позволяет не только найти область неустойчивости, но и проследить эволюцию во времени произвольного малого начального возмущения и получить информацию как о нарастании (в неустойчивой области), так и о затухании возмущений. В частности, этот метод позволяет выяснить, насколько долго система «помнит» особенности возникшего в начальный момент времени возмущения. Так, в задаче о гидродинамической устойчивости пламени, как видно из формул (3. 95), (3. 96), затухающая потенциальная часть возмущений пропадает через время, характеризуемое величиной, обратной s_2, — это проявляется как в потенциальной части полей течения в горючем газе и продуктах горения, так и в искажении поверхности фронта пламени. Вихревая часть возмущений заполняет поле течения горючего газа с конечной скоростью — скоростью движения продуктов горения относительно фронта пламени. Приход в рассматриваемую точку вихревого возмущения происходит через время $\Delta x/\alpha u_n$, где Δx — расстояние рассматриваемой точки от фронта пламени; исходное возмущение в этой точке сносится потоком. Если за характерный размер области с продуктами горения взять размер области, искаженной потенциальными возмущениями, т. е. принять $\Delta x = \lambda$, то характерное время заполнения этой области вихревыми возмущениями равно $\lambda/\alpha u_n = \lambda/u_b$. При этом величина вихря сносится без изменений, но возмущение скорости, вызванное этим вихрем, убывает по степенному закону, как и возмущение поверхности пламени.

Стационарные режимы горения после потери устойчивости плоским фронтом пламени

В результате потери гидродинамической устойчивости фронтом пламени и развития в потоке малых возмущений их амплитуда растет и в конце концов достигает величины порядка длины волны. К таким возмущениям линейный анализ, использованный при исследовании гидродинамической неустойчивости, неприменим — необходимо исследовать нелинейные эффекты. Как уже говорилось при обсуждении геометрических свойств распространяющегося искривленного фронта пламени и, в частности, принципа Гюйгенса, примененного к фронту пламени (см. § 1), нелинейные эффекты могут способствовать стабилизации пламени и предотвращать дальнейшее развитие возмущений.

В теории Л. Д. Ландау нарастание возмущений при распространении ламинарного пламени происходит в результате неодномерного движения газа, связанного с расширением газа при реакции на искривленной поверхности пламени. Представим мысленно такой эксперимент: пусть мы выключили движение газа перед фронтом пламени — например, сделали смесь очень вязкой. Тогда гидродинамическое развитие возмущений остановится; искривленный фронт пламени, распространяясь по неподвижному газу с постоянной нормальной скоростью, начнет изменять свою форму: будут увеличиваться выпуклые участки пламени и уменьшаться вогнутые. В конце концов на месте вогнутых участков возникнут угловые точки. На рис. 6. 1 нанесены три последовательных положения фронта пламени, которые построены методом Гюйгенса (вокруг точек фронта наносятся окружности радиуса $u_n dt$, где u_n — нормальная скорость пламени, dt — промежуток времени, а затем проводится их огибающая). Положение *3—3* соответствует моменту возникновения на пламени угловых точек. Из-за смыкания двух участков фронта скорость распространения образовавшихся угловых точек будет больше нормальной скорости пламени. Это приведет к тому, что амплитуда имеющихся возмущений поверхности пламени начнет уменьшаться.

Этот нелинейный эффект стабилизации искривленного фронта пламени, который обусловлен различием в развитии выпуклых и вогнутых участков пламени при больших амплитудах возмущения, впервые обсуждался в работе [35]. Аналогичные соображения были высказаны К. И. Щелкиным [46]. Приближенный количественный расчет эффекта дан в работе [47].

Рассмотрим, следуя этой работе, то стационарное возмущенное состояние фронта пламени, к которому приводит воздействие указанного эффекта. Пусть θ — угол наклона фронта пламени в угловой точке (см. рис. 6.2). Тогда скорость распространения угловой точки равна $u_n/\cos\theta$. Для скорости убывания амплитуды возмущений вследствие большей скорости угловых точек имеем

$$\frac{dA}{dt} = -u_n\left(\frac{1}{\cos\theta} - 1\right) \tag{3.98}$$

(A — амплитуда). Здесь принято, что скорость пламени в угловой точке остается равной нормальной скорости. В действительности из-за резкого искривления фронта в угловой точке скорость пламени может отличаться от нормальной скорости и на месте угловой точки образуется область, подобная вершине бунзеновского пламени.

Зададимся теперь формой искривленного пламени. Допустим, что фронт пламени состоит из кусков парабол (см. рис. 6.2). Из геометрических соображений при малых θ имеем $\operatorname{tg}\theta \approx \theta = 4A/\lambda = 2Ak/\pi$, так что формула (3. 98) переписывается в виде

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{2}{\pi^2} k^2 u_n A^2. \tag{3.99}$$

Таким образом, рассматриваемый эффект стабилизации фронта пламени угловыми точками является нелинейным, пропорциональным квадрату амплитуды возмущения. Ясно поэтому, что в линейной теории Л. Д. Ландау, в которой принцип Гюйгенса содержался в условии постоянства нормальной скорости пламени, этот эффект не был учтен. Установим теперь связь между теорией Л. Д. Ландау и рассмотренным эффектом, что позволит найти соотношение между длиной волны и амплитудой возмущений для стационарного искривленного фронта пламени.

В линейном приближении имеет место соотношение

$$\frac{dA}{dt}=\omega_0 A,\ \omega_0>0, \tag{3.100}$$

где ω_0 — характеристическая частота задачи.

Рассматривая (3. 100) как первый член разложения производной dA/dt в ряд по степеням A, выпишем это выражение с точностью до следующего члена:

$$\frac{dA}{dt}=\omega_0 A-\chi A^2. \tag{3.101}$$

Здесь перед положительной константой χ записан знак минус, поскольку нелинейный член должен уменьшать скорость роста возмущений. Из соображений размерности

$$\omega_0=\tilde{\omega}_0 k u_n,\ \chi=\tilde{\chi} k^2 u_n, \tag{3.102}$$

где $\tilde{\omega}_0$ и $\tilde{\chi}$ — безразмерные величины.

Соотношение (3. 102) показывает, что возмущенный фронт перейдет в стационарное искривленное состояние с амплитудой

$$A_*=\tilde{\omega}_0/\tilde{\chi} k. \tag{3.103}$$

Константу $\tilde{\chi}$ можно оценить, сопоставляя формулы (3. 99) и (3. 101):

$$\tilde{\chi}=2/\pi^2. \tag{3.104}$$

Использованный способ определения $\tilde{\chi}$ является приближенным, так как не учтены последовательно все члены второго порядка в уравнениях. Однако этот способ, по-видимому, удовлетворительно описывает основной стабилизирующий эффект, связанный с наличием на пламени угловых точек. Для точного определения следует решать нелинейную задачу о движении газа при распространении искривленного пламени, что связано с достаточно большими вычислительными трудностями.

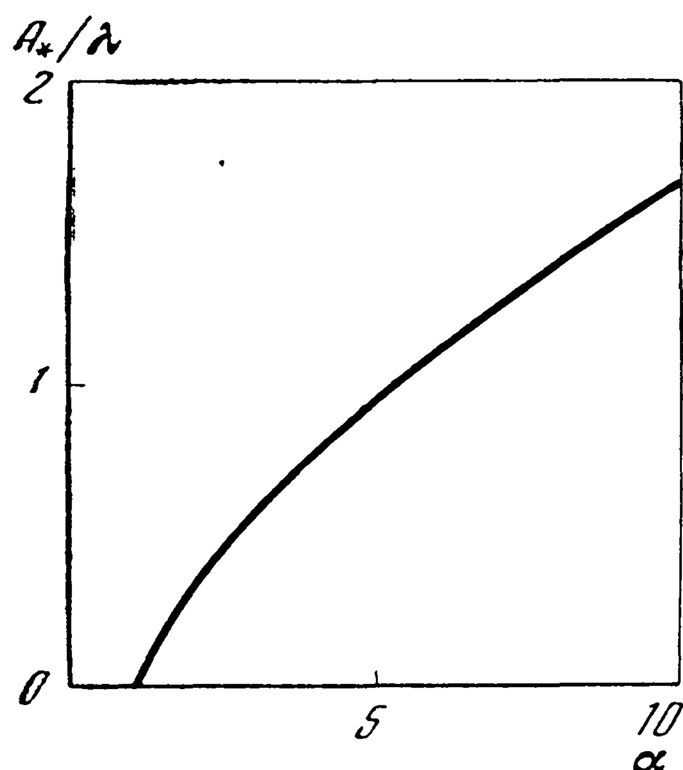
Подставляя в (3. 103) значение ω_0, полученное при решении задачи Л. Д. Ландау, $\tilde{\chi}$ и $k=2\pi/\lambda$, найдем зависимость стационарной амплитуды искривленного фронта от степени теплового расширения:

$$A_*=\frac{\pi}{4}\frac{\sqrt{\alpha^3+\alpha^2-\alpha}-\alpha}{\alpha+1}\lambda\approx\frac{\pi}{4}\sqrt{\alpha}\cdot\lambda. \tag{3.105}$$

Эта зависимость представлена на рис. 6. 19.

Изложенные выше простые рассуждения позволили установить соотношение между амплитудой искривлений стационарного пламени и длиной волны искривлений. Сама длина волны осталась неопределенной. Для ее определения нужно привлекать дополнительные соображения. Заметим, что при реальных величинах $\alpha=5\div 10$ амплитуда столь велика, что расчет по (3. 101) может дать лишь качественные результаты.

Структура угловых точек сложна: с одной стороны, в них своеобразно проявляются эффекты диффузии и теплопроводности, в этом отношении они похожи на вершину бунзеновского конуса пламени. На их структуру сильно влияет соотношение между коэффициентами переноса в пламени: известно, например, что при недостатке легко диффундирующей компоненты бунзенов-



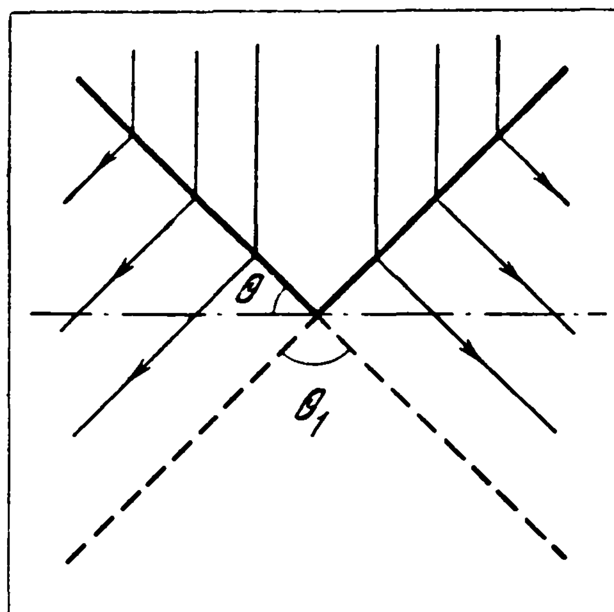


Рис. 6.19

Зависимость амплитуды искривленного фронта пламени от степени теплового расширения

Рис. 6.20

Линии тока газа вблизи угловой точки фронта пламени

ское пламя прорывается в вершине и из пламени выходит струйка коптящего газа; аналогичная картина наблюдается и на ячеистых пламенах. С другой стороны, в угловых точках интересна гидродинамика; угловые точки приводят к образованию в продуктах сгорания застойных областей, поскольку в область за угловой точкой не может попасть ни одна линия тока (рис. 6.20). Легко найти угол θ_1 в застойной области:

$$\theta_1=2\theta(\alpha-1)/\alpha. \qquad (3.106)$$

Действие вязкости, а также неустойчивость образующегося за угловой точкой тангенциального разрыва могут приводить к тому, что застойная зона будет существовать лишь вблизи угловой точки, а на больших расстояниях от фронта пламени за угловой точкой возникнет турбулентный след.

Горение жидких взрывчатых веществ. Влияние поверхностного натяжения на устойчивость горения

Гидродинамическая неустойчивость проявляется также при горении жидких взрывчатых веществ. Типичными жидкими взрывчатыми веществами являются нитроглицерин, нитрометан, другие жидкие нитросоединения.

Превращение жидкого вещества в газообразные продукты горения происходит в несколько последовательных стадий [48]: сначала жидкость прогревается теплопроводностью до температуры кипения, испаряется, пары относятся конвективным потоком и диффузией от поверхности жидкостью и реагируют в зоне газовой химической реакции на некотором удалении от поверхности. Выделяющееся в реакции тепло идет на прогрев и испарение жидкости и на прогрев паров жидкости до температуры продуктов горения. Диффузионно-тепловой структуре зон горения жидких взрывчатых веществ и твердых ракетных топлив присущи специфические свойства, связанные с большим запасом тепла в прогретом слое конденсированного вещества по сравнению с запасом тепла в газовой фазе горения. В частности, при некоторых условиях возможно возникновение одномерной диффузионно-тепловой неустойчивости. Здесь этих вопросов мы не будем касаться; с ними можно познакомиться, например, по монографии [24].

Ограничив свое внимание аспектом гидродинамической неустойчивости горения жидких взрывчатых веществ, будем считать, что все химическое превращение сосредоточено на поверхности, совпадающей с поверхностью жидкости. Известно свойство этой поверхности горения: она перемещается относительно жидкого взрывчатого вещества с определенной нормальной скоростью горения.

Гидродинамическое исследование включает анализ развития во времени возмущения поверхности жидкости, возмущенного поля течения жидкого вещества и газа над жидкостью. По своей форме оно не отличается от исследования гидродинамической устойчивости газового пламени в поле тяжести, которое мы провели выше, но дополнительно следует учитывать влияние поверхностного натяжения на выглаживание искривлений жидкой поверхности [10].

Это скажется лишь на одном из граничных условий на поверхности жидкости — условии, связывающем пульсации давления по обеим сторонам газодинамического разрыва. Это условие следует записать в виде

$$P_1' - P_2' = -\sigma \frac{\partial^2 x_f}{\partial y^2} + (\rho_1 - \rho_2)\, g x_f, \qquad (3.107)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, второй член правой части характеризует стабилизирующее влияние силы тяжести (жидкость занимает нижнее полупространство ($x < 0$), а верхнее ($x > 0$) занято продуктами горения).

С использованием граничного условия (3. 107) вместо (3. 28) вычисления приводят к следующему характеристическому уравнению:

$$\tilde{\omega}^2 + \frac{2}{\alpha+1}\tilde{\omega} + \frac{1-\alpha}{\alpha(1+\alpha)}\left[1 + \frac{(\alpha-1)\, g\rho_2 + \sigma k^2}{(1-\alpha)\, m k u_n}\right] = 0. \qquad (3.108)$$

Здесь $m = \rho_1 u_n$ — массовая скорость горения жидкого взрывчатого вещества. Если выполняется условие

$$m^4 < \frac{4\sigma g \rho_1^2 \rho_2^2}{\rho_1 - \rho_2}, \qquad (3.109)$$

то последний член уравнения (3. 108) остается положительным, каково бы ни было волновое число k (длина волны возмущения). Это означает, что при выполнении условия (3. 109) горение является устойчивым по отношению к гидродинамическим возмущениям.

Плотность продуктов горения во много раз меньше плотности жидкости $\rho_2 \ll \rho_1$, так что условие (3. 109) можно записать в виде

$$m^4 < 4\sigma g \rho_1 \rho_2^2. \qquad (3.110)$$

Приведем пример. Для $\sigma = 3 H/м^2$, $g = 10^3$ см/с^2, $\rho_1 = 1$ г/см^3, $\rho_2 = 2\cdot 10^{-4}$ г/см^3 критическое значение массовой скорости равно 0,25 г/см$^2\cdot$с, линейной скорости горения — 0,25 см/с.

Вязкость жидкости также может оказывать стабилизирующее влияние. Поскольку вязкость жидкости может во много раз превышать вязкость продуктов горения ($\nu_1 \gg \nu_2$), а число Прандтля в жидкости может быть много меньше единицы — $\Pr = \varkappa/\nu \ll 1$, основное действие вязкости сосредоточено на гашении возмущенного движения жидкости (т. е. в области $x < 0$). Чтобы учесть это влияние в жидкости вместо уравнений Эйлера, следует решать линеаризованные уравнения Навье—Стокса. Вычисления, которые мы здесь не приводим (см. работу [49]), приводят к следующему критерию устойчивости:

$$m^3 < 3\sqrt{3}\cdot g \nu_1 (\rho_1 \rho_2)^{3/2}. \qquad (3.111)$$

При достаточно большой вязкости горящей жидкости (порядка 1 П) стабилизирующим фактором является вязкость, а не поверхностное натяжение.

На практике горение жидких взрывчатых веществ происходит в ограниченных объемах, поэтому длинноволновые возмущения ограничены сверху размером сосуда, в котором происходит горение. В работах [50, 51] результаты гидродинамической теории были перенесены на случай горения жидких взрывчатых веществ в ограниченном объеме — в цилиндрическом сосуде. Были рассчитаны критический размер сосуда, при котором возникает неустойчивость, наиболее опасные длины волн возмущений жидкости, скорость их роста. Сравнение с экспериментальными данными, полученными для различных жидких взрывчатых веществ, подтвердило основные выводы теории гидродинамической устойчивости.

Распространение сферического пламени. Почему сферические пламена привлекают внимание исследователей

Теоретические выводы относительно гидродинамической неустойчивости фронта пламени, полученные Л. Д. Ландау для течения простой конфигурации (плоскопараллельное поле скоростей, плоский фронт пламени, нет тепловых потерь и т. п.), трудно проверить на эксперименте из-за трудности осуществления таких условий горения *. Часто наблюдающиеся в эксперименте устойчивые ламинарные фронты пламени, по-видимому, обусловлены влиянием дополнительных эффектов, не учтенных в исходной теории Л. Д. Ландау и стабилизирующих пламя, таких, как теплоотвод от пламени в стенки сосуда, сила тяжести, трение потока газов о стенки канала или горелки.

Наиболее предпочтительными объектами для экспериментального исследования являются сферические пламена, распространяющиеся от источника поджигания малых размеров, расположенного в центре сосуда, — такая постановка опыта исключает теплопотери теплопроводностью, трение о стенки сосуда и другие факторы, которые могут исказить явление, и отличается простой геометрией. Эксперименты со сферическими ламинарными пламенами проводились Я. Б. Зельдовичем и А. И. Розловским [52], Я. К. Трошиным и К. И. Щелкиным с сотрудниками [5, 46, 53, 54, 55], Ю. Х. Шауловым с сотрудниками [56] и другими исследователями. Во всех перечисленных работах по мере увеличения радиуса сферического пламени проявлялась гидродинамическая неустойчивость, выражающаяся в резком ускорении пламени. Однако гидродинамическая неустойчивость возникает с большим запаздыванием: числа Рейнольдса, построенные по нормальной скорости распространения пламени, радиусу пламени и вязкости холодного газа, составляли при проявлении неустойчивости несколько десятков тысяч и во много раз превышали критические значения (порядка единицы—десяти), следующие из теории устойчивости плоского пламени. Коэффициенты диффузии и температуропроводности растут с температурой приблизительно как $T^{1,5 \div 2}$, тогда как скорость газа растет пропорционально T. Поэтому число Рейнольдса, подсчитанное по константам продуктов горения, в 6—10 раз меньше, но все еще порядка тысячи или больше, и такое значение нуждается в объяснении. В работах [5, 53, 54] было отмечено, что перед резким ускорением пламени на нем образуются ячейки — поверхность пламени становится похожей на футбольный мяч.

Причина таких резких расхождений теории и эксперимента анализировалась в работах [57, 58].

* Здесь может быть очень полезен эксперимент в условиях невесомости.

Возникновение неустойчивости у сферического пламени имеет свою специфику, связанную с тем, что у него непрерывно растет площадь поверхности фронта. В связи с этим для сферического пламени необходимо иное определение неустойчивого состояния. Существенное изменение формы пламени, т. е. заметное отличие возмущенной поверхности горения от гладкой, и вызванное этим увеличение скорости распространения пламени проявляются, когда амплитуда искривлений поверхности растет быстрее, чем увеличивается размер сферы пламени. Если выступы и впадины на сфере пламени увеличиваются медленнее, чем по линейному закону, по которому растет радиус сферы в целом, пламя со временем выглаживается, несмотря на увеличение абсолютной величины амплитуды искривлений; свойства пламени при этом приближаются к свойствам невозмущенного сферического фронта. Поэтому за критерий неустойчивости для сферического пламени нужно принимать условие возрастания во времени не абсолютной (как для плоского пламени), а относительной (отнесенной к радиусу пламени) амплитуды возмущения поверхности.

Другим важным обстоятельством является то, что при распространении сферического пламени находящиеся внутри пламенной сферы продукты сгорания «расталкивают» холодный газ — действие пламени подобно действию источника массы. В холодном газе возникают распределения скорости и давления, которые отличаются от существующих вблизи плоского ламинарного фронта пламени. Распределения скорости и давления невозмущенного поля течения существенно сказываются на проявлении неустойчивости. Наконец, данное возмущение с данной длиной волны с течением времени не только меняет свою амплитуду, но и длину волны — растягивается в том же отношении, что и радиус.

Для сферического пламени следует ожидать более слабой — степенной — зависимости возмущений от времени (вместо экспоненциальной для плоского пламени) для каждого данного возмущения. Это ясно из следующих простых соображений. Скорость изменения амплитуды искривления фронта пламени dr_f/dt из соображений размерности подчиняется соотношению

$$\frac{dr_f}{dt} \sim \frac{r_f u_n}{\lambda}. \qquad (3.112)$$

Для плоского пламени длина волны возмущения $\lambda=\text{const}$ и выписанное соотношение после интегрирования приводит к экспоненциальной зависимости. Для сферического пламени возмущение следует разлагать не в обычный ряд Фурье, а в ряд по сферическим гармоникам, и длина волны возмущения, соответствующая определенной сферической гармонике, растет пропорционально радиусу сферы, а следовательно, пропорционально времени. В результате из (3. 112) получается степенной закон изменения амплитуды возмущения со временем $\lambda=\beta r_0(t)=\beta u_b t$ (β — коэффициент пропорциональности, зависящий от номера гармоники, $r_0(t)$ — текущий радиус сферического пламени, u_b — скорость пламени относительно продуктов сгорания), $dr_f/dt \sim r_f u_n/\beta u_b t$, $r_f \sim t^{u_n/\beta u_b}$. Таким образом, у сферического пламени возмущения растут во времени медленнее, чем у плоского пламени.

А. Г. Истратов и В. Б. Либрович, используя это обстоятельство, объяснили расхождение теоретических и экспериментальных результатов. Рассмотрим, следуя работам [57, 58], гидродинамику распространения сферического пламени.

Как изменяется постановка задачи о гидродинамической устойчивости для сферического пламени

Сферическое пламя, вызывая тепловое расширение газа, действует аналогично источнику газа. Этим обстоятельством можно воспользоваться для определения распределений скорости и давления перед пламенем (в области *1*). Потенциал скорости при действии точечного источника газа, как известно, равен

$$\varphi_1^0 = -\frac{G}{4\pi r} \qquad (3.113)$$

(G — объемная интенсивность источника). В дальнейшем ноликом будем отмечать стационарные величины, индексом *1* — величины в области с горючим газом, индексом *2* — в области с продуктами горения.

Интенсивность источника, эквивалентного пламени, вычислим по изменению объема газа, проходящего за единицу времени через поверхность пламени радиуса $r_0 = u_b t = \alpha u_n t$:

$$G = 4\pi r_0^2 u_n (\alpha - 1) = 4\pi u_b^3 t^2 \frac{\alpha - 1}{\alpha}. \qquad (3.114)$$

Следовательно, радиальная скорость холодного газа равна

$$u_1^0 = \frac{\partial \varphi_1^0}{\partial r} = \frac{\alpha - 1}{\alpha} u_b^3 \frac{t^2}{r^2}, \qquad r > r_0. \qquad (3.115)$$

Распределение давления в области *1* найдем с помощью интеграла Коши—Лагранжа:

$$\frac{P_1^0 - P_0}{\rho_1 u_b^2} = 2\,\frac{\alpha - 1}{\alpha}\,\frac{u_b t}{r}\left[1 - \frac{\alpha - 1}{4\alpha}\left(\frac{u_b t}{r}\right)^3\right] \qquad (3.116)$$

(через P_0 обозначено давление на бесконечности ($r \to \infty$)).

В области *2*, заполненной горячими продуктами сгорания, газ покоится ($u_2^0 = 0$), а давление постоянно и равно

$$P_2^0 = P_0 + \rho_1 u_b^2 \frac{(\alpha - 1)(3\alpha - 1)}{2\alpha^2}. \qquad (3.117)$$

Эта формула получается из (3. 116) и условия скачка давления на фронте пламени (при $r = r_0$)

$$P_1^0 - P_2^0 = \rho_1 u_b^2 \frac{\alpha - 1}{\alpha}. \qquad (3.118)$$

Как видно из формул (3. 115), (3. 116), поле течения вне сферического пламени зависит от комбинации переменных $\xi = r/u_b t$; решение автомодельно и ξ — автомодельная переменная.

Поскольку невозмущенное поле течения холодного газа изменяется по радиальной координате и с течением времени, линеаризованные уравнения Эйлера и неразрывности в этой области будут иметь усложненную форму по сравнению с плоским течением:

$$\frac{\partial \mathbf{U}_1'}{\partial t} + (\mathbf{U}_1^0 \nabla)\,\mathbf{U}_1' + (\mathbf{U}_1' \nabla)\,\mathbf{U}_1^0 = -\frac{1}{\rho_1^0} \nabla P_1', \quad \operatorname{div} \mathbf{U}_1' = 0. \qquad (3.119)$$

Здесь $\vec{\mathbf{U}}_1'$ — вектор скорости газа, штрих относится к возмущениям. В области *2* в левой части уравнения Эйлера, как и раньше, отсутствует член $(\mathbf{U}'\nabla)\,\mathbf{U}^0$.

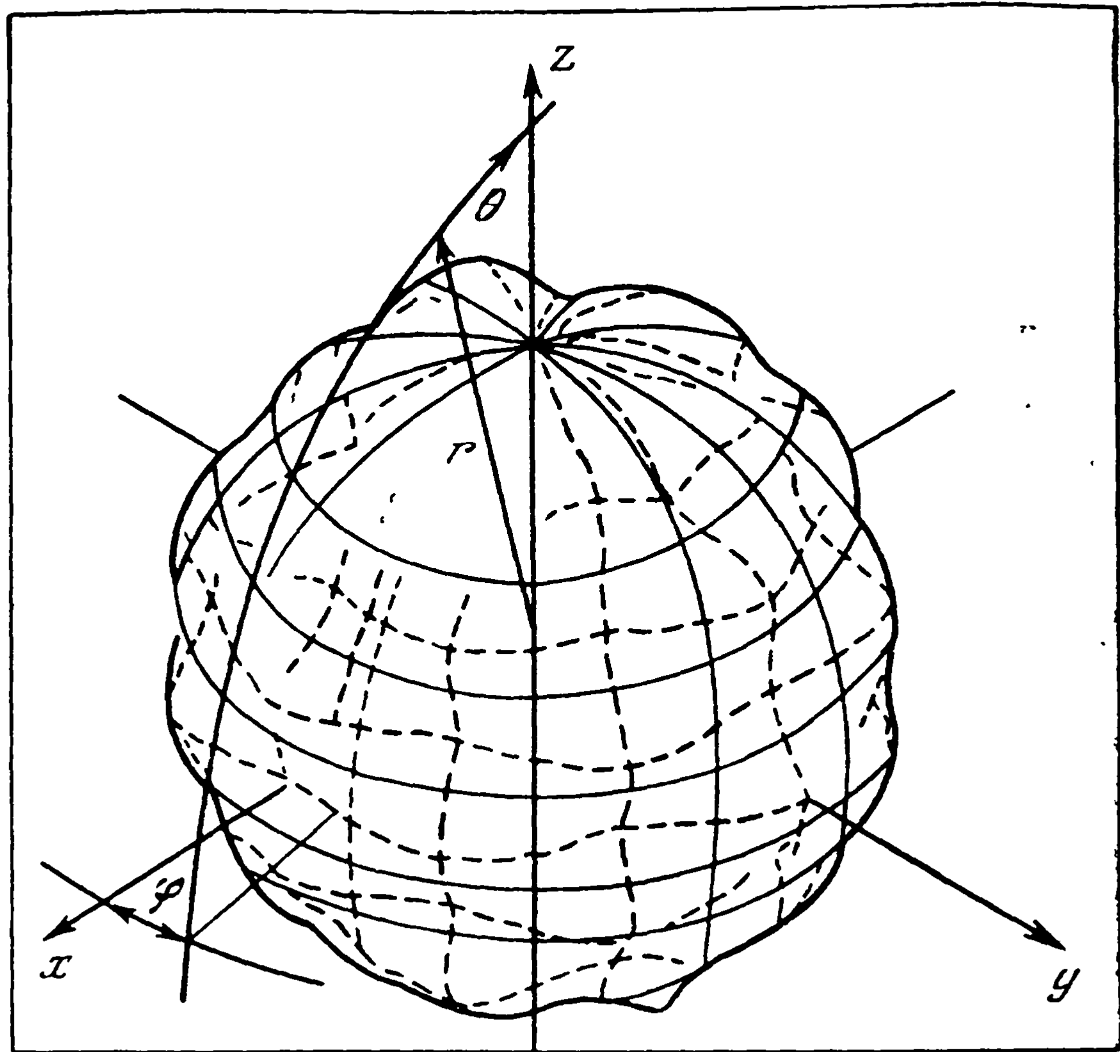


Рис. 6.21

Поверхность возмущенного сферического пламени для возмущения, соответствующего сферической гармонике с $n=12$ и $m=6$

На рисунке нанесены узловые линии этого возмущения и показана сферическая система координат, которая применяется при анализе устойчивости

Линеаризованные граничные условия на поверхности пламени также отличаются от условий, используемых в задаче Л. Д. Ландау. Отличие заключается в том, что в них должна быть учтена зависимость невозмущенных величин U_1^0, P_1^0 от радиальной координаты r в соответствии с (3. 115), (3. 116) и времени t.

На поверхности пламени при $r=r_f(t)$ выполняется условие непрерывности потока массы

$$\rho_1\left(u_1-\frac{\partial r_f}{\partial t}\right)=\rho_2\left(u_2-\frac{\partial r_f}{\partial t}\right), \tag{3.120}$$

здесь u_1 и u_2 — полные величины радиальной составляющей скорости газа. Написанное равенство относится к поверхности фронта пламени $r_f=r_0+r'_f=u_bt+r'_f$, r'_f — возмущение поверхности фронта. Подставляя $u_i=u_i^0+u'_i$ $(i=1,\ 2)$, разлагая u_1^0 в ряд по r,

$$u_1^0(r_0+r'_f)=u_1^0(r_0)+\frac{\partial u_1^0}{\partial r}(r_0)\,r'_f, \tag{3.121}$$

получаем из (3. 120) линеаризованное условие сохранения потока массы на искривленном сферическом пламени

$$u'_1-\frac{\partial r'_f}{\partial t}+\frac{\partial u_1^0}{\partial r}r'_f=\frac{1}{a}\left(u'_2-\frac{\partial r'_f}{\partial t}\right). \tag{3.122}$$

Аналогичным образом можно получить линеаризованное условие сохранения нормальной компоненты импульса

$$P'_1+\frac{\partial P_1^0}{\partial r}r'_f=P'_2. \tag{3.123}$$

При решении задачи целесообразно использовать сферическую систему координат $(r,\ \theta,\ \varphi)$ (см. рис. 6.21, на котором изображено искривленное сферическое пламя).

На поверхности возмущенного сферического пламени должны быть непрерывны касательные компоненты импульса:

$$w_1' + \frac{u_1^0}{r_0 \sin\theta} \frac{\partial r_f'}{\partial \varphi} = w_2', \qquad v_1' + \frac{u_1^0}{r_0} \frac{\partial r_f'}{\partial \theta} = v_2' \tag{3.124}$$

(v, w — касательные компоненты скорости газа).

Условие постоянства нормальной скорости распространения пламени записывается в виде

$$u_1' + \frac{\partial u_1^0}{\partial r} r_f' - \frac{\partial r_f'}{\partial t} = 0. \tag{3.125}$$

Отметим, что в выбранной сферической системе координат невозмущенный фронт пламени не покоится — в отличие от системы координат, в которой проводился анализ устойчивости плоского фронта. С этим обстоятельством связано отличие в записи граничного условия (3. 125).

Кроме условий на поверхности пламени, решение должно удовлетворять условиям отсутствия возмущений вдали от пламени и их ограниченности в центре пламени:

$$u_1', \ v_1', \ w_1', \ P_1' \to 0 \qquad \text{при} \quad r \to \infty, \tag{3.126}$$

$$|u_2'|, \ |v_2'|, \ |w_2'|, \ |P_2'| < \infty \quad \text{при} \quad r \to 0. \tag{3.127}$$

Найдем решение уравнений Эйлера и неразрывности для возмущений скорости и давления в областях *1* и *2*. В области *1* с горючим газом, как и в задаче Л. Д. Ландау, можно использовать условие потенциальности возмущенного течения газа.

Возмущение потенциала поля течения в области *1* удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\Delta\varphi_1' = 0. \tag{3.128}$$

При решении этого уравнения целесообразно от координат r, θ, φ, t перейти к безразмерным координатам $\zeta = r/u_b t$, θ, φ, $\tau = \ln t$. Введение новых переменных ζ и τ естественно, если принять во внимание автомодельность распространения невозмущенного пламени.

Решение уравнения Лапласа в сферических координатах, как известно, можно представить в виде ряда по сферическим гармоникам, в котором производится суммирование по n и m (n, m — целые, $m < n$) следующих выражений:

$$\begin{aligned} \varphi_1' &= M_{mn}^{(1)}(\tau) \sin m\varphi P_n^m(\cos\theta)/\zeta^{n+1}, \\ \varphi_2' &= M_{mn}^{(2)}(\tau) \cos m\varphi P_n^m(\cos\theta)/\zeta^{n+1}, \end{aligned} \tag{3.129}$$

где P_n^m — присоединенные полиномы Лежандра, $M_{mn}^{(1)}$, $M_{mn}^{(2)}$ — произвольные функции времени.

Не уменьшая общности задачи, можно ограничиться рассмотрением лишь одного члена ряда, например, содержащего $\sin m\varphi$ и с фиксированным значением n.

Если ввести для удобства новую функцию $f_1(\tau)$ соотношением

$$M_{mn}^{(1)} = u_b^2 e^{\tau} f_1(\tau), \tag{3.130}$$

то компоненты возмущений скорости в области *1* запишутся в виде

$$u_1'/u_b = -(n+1) f_1(\tau) \zeta^{-(n+2)} \sin m\varphi P_n^m(\cos\theta), \tag{3.131}$$

$$v_1'/u_b = f_1(\tau)\,\zeta^{-(n+2)} \sin m\varphi dP_n^m/d\theta, \tag{3.132}$$

$$w_1'/u_b = f_1(\tau)\, m\zeta^{-(n+2)} \cos m\varphi P_n^m(\cos\theta)/\sin\theta. \tag{3.133}$$

Из линеаризованного интеграла Коши—Лагранжа

$$\frac{P_1'}{\rho_1} = -\frac{\partial\varphi_1'}{\partial t} - u_1^0 u_1' = -e^{-\tau}\frac{\partial\varphi_1'}{\partial\tau} + \zeta e^{-\tau}\frac{\partial\varphi_1'}{\partial\zeta} - \frac{\alpha-1}{\alpha}\frac{u_b u_1'}{\zeta^2} \tag{3.134}$$

находим возмущение давления

$$\frac{P_1'}{\rho_1 u_b^2} = -\zeta^{-(n+1)} \sin m\varphi P_n^m\left[(n+2) f_1 - \frac{(\alpha-1)(n+1)}{\alpha\zeta^3} f_1 + \frac{df_1}{d\tau}\right]. \tag{3.135}$$

При определении возмущений скорости и давления в области *2*, заполненной продуктами горения, применим операцию дивергенции к обеим частям уравнения Эйлера и убедимся, что возмущение давления в области *2* удовлетворяет уравнению Лапласа (метод решения здесь такой же, как и в исследовании Л. Д. Ландау). Так же, как при решении (3. 128), возьмем один член ряда

$$\frac{P_2'}{\rho_1 u_b^2} = \frac{1}{\alpha} N_{mn}^{(1)}(\tau)\,\zeta^n \sin m\varphi P_n^m(\cos\theta) \tag{3.136}$$

и положим для удобства, что произвольная функция от времени $N_{mn}^{(1)}(\tau)$ связана с другой произвольной функцией $f_2(\tau)$ соотношением

$$N_{mn}^{(1)}(\tau) = \frac{df_2}{d\tau} - (n-1) f_2. \tag{3.137}$$

Для определения компонент возмущений скорости в области *2* решим линеаризованное уравнение Эйлера с учетом (3. 136):

$$u_2'/u_b = n \sin m\varphi P_n^m\left[(n+1) f_3(\zeta e^\tau) + f_2(\tau)\,\zeta^{n-1}\right], \tag{3.138}$$

$$v_2'/u_b = \sin m\varphi \frac{dP_n^m}{d\theta}\left[f_{3,\theta}(\zeta e^\tau) + f_2(\tau)\,\zeta^{n-1}\right], \tag{3.139}$$

$$w_2'/u_b = m \cos m\varphi P_n^m\left[f_{3,\varphi}(\zeta e^\tau) + f_2(\tau)\,\zeta^{n-1}\right]. \tag{3.140}$$

Здесь f_3, $f_{3,\theta}$, $f_{3,\varphi}$ — произвольные функции от аргумента ζe^τ. Эти функции связаны друг с другом, так как компоненты возмущений скорости должны удовлетворять уравнению неразрывности. Подставляя в него u_2', v_2' и w_2', найдем, что

$$f_{3,\theta} = f_{3,\varphi},\; f_{3,\theta} = y\frac{df_3}{dy} + 2f_3 = \frac{\partial f_3}{\partial\tau} + 2f_3, \qquad y = \zeta e^\tau. \tag{3.141}$$

Таким образом, возмущения скорости в области *2* имеют вид

$$u_2'/u_b = n \sin m\varphi\left[(n+1) f_3 + f_2\zeta^{n-1}\right] P_n^m, \tag{3.142}$$

$$v_2'/u_b = \sin m\varphi\left[f_2\zeta^{n-1} + \partial f_3/\partial\tau + 2f_3\right] dP_n^m/d\theta, \tag{3.143}$$

$$w_2'/u_b = m \cos m\varphi\left[f_2\zeta^{n-1} + \partial f_3/\partial\tau + 2f_3\right] P_n^m/\sin\theta. \tag{3.144}$$

Зададимся еще возмущением фронта пламени в виде

$$\frac{r_f'}{u_b t} = \frac{r_f'}{r_0} = f_4(\tau) \sin m\varphi P_n^m(\cos\theta). \tag{3.145}$$

Для определения функций f_1, f_2, f_3, f_4 используем граничные условия (3. 122)—(3. 125) (в этих условиях также нужно перейти от переменных r, θ, φ, t к переменным ζ, θ, φ, τ). Подставляя в них выражения для возмущений скорости и давления в областях *1* и *2* и для возмущения поверхности пламени, получим систему уравнений с постоянными коэффициентами:

$$\alpha\,(n+1)\,f_1+nf_2+n\,(n+1)\,f_3+3\,(\alpha-1)\,f_4+(\alpha-1)\,\partial f_4/\partial\tau=0, \qquad (3.\ 146)$$

$$\alpha\,(\alpha+n+1)\,f_1+\alpha^2\,df_1/d\tau+\alpha\,(n-1)\,f_2-\alpha\,df_2/d\tau+2\,(\alpha-1)\,f_4=0, \qquad (3.\ 147)$$

$$\alpha f_1-\alpha f_2-2\alpha f_3-\alpha d f_3/d\tau+(\alpha-1)\,f_4=0, \qquad (3.\ 148)$$

$$\alpha\,(n+1)\,f_1+(3\alpha-2)\,f_4+\alpha\,df_4/d\tau=0. \qquad (3.\ 149)$$

Сосредоточим в дальнейшем внимание на возмущениях поверхности пламени. Поэтому вместо того, чтобы непосредственно решать систему, получим одно уравнение для функции f_4 и ее производных $df_4/d\tau$, $d^2f_4/d\tau^2$. Продифференцируем один раз первое уравнение системы, сложим его с третьим, умноженным на $n\,(n-1)/\alpha$, а также вычтем из третьего, предварительно умноженного на $(n-1)$. Тогда получим

$$\alpha n\,(n-1)\,f_1+\alpha^2(n+1)\frac{df_1}{d\tau}+\alpha n\frac{df_2}{d\tau}-\alpha n\,(n-1)\,f_2+2\alpha n\frac{df_3}{d\tau}+$$
$$+n(n-1)\left[(\alpha-1)f_4-2\alpha f_3\right]+\alpha(\alpha-1)\left[3\frac{df_4}{d\tau}+\frac{d^2f_4}{d\tau^2}\right]=0, \qquad (3.150)$$

$$\alpha\,(n^2-1)\,f_1-\alpha\,(n+1)\frac{df_1}{d\tau}-n\frac{df_2}{d\tau}+n\,(n-1)\,f_2-n\,(n+1)\frac{df_3}{d\tau}+$$
$$+n\,(n^2-1)\,f_3+3\,(\alpha-1)\,(n-1)\,f_4+(\alpha-1)\times$$
$$\times\left[(n-4)\frac{df_4}{d\tau}-\frac{d^2f_4}{d\tau^2}\right]=0. \qquad (3.151)$$

Уравнения (3. 147), (3. 149)—(3. 151) и уравнение, которое получается в результате однократного дифференцирования (3. 149), образуют систему пяти линейных неоднородных алгебраических уравнений относительно

$$f_1,\ \frac{df_1}{d\tau},\ F_2=\frac{df_2}{d\tau}-(n-1)\,f_2,\quad F_3=\frac{df_3}{d\tau}-(n-1)\,f_3,\ \frac{d^2f_4}{d\tau^2}. \qquad (3.152)$$

Следовательно, каждая из этих величин выражается через f_4 и $df_4/d\tau$, и притом линейно. В результате вычислений получаем уравнение

$$\frac{d^2f_4}{d\tau^2}+d_1\frac{df_4}{d\tau}+d_2f_4=0$$
$$\left(d_1=\frac{2n\,(n+2\alpha)+3\,(n+1)}{n\,(\alpha+1)+1},\right. \qquad (3.153)$$
$$\left.d_2=\frac{(1-\alpha)\,n^3+2\alpha n^2+3\alpha n\,(\alpha+1)-n+2\alpha}{\alpha\,[n\,(\alpha+1)+1]}\right),$$

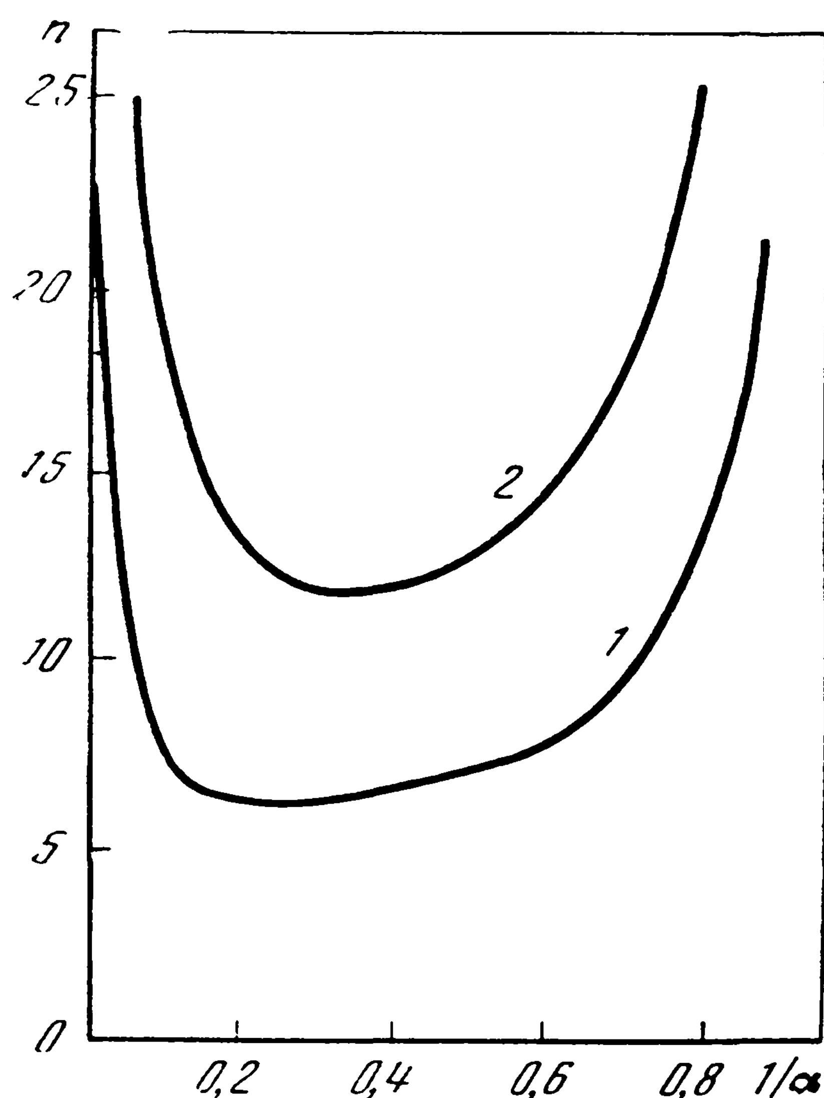
общее решение которого имеет вид

$$f_4=C_1t^{\omega_1}+C_2t^{\omega_2}, \qquad (3.154)$$

где ω_1 и ω_2 — корни характеристического уравнения

$$\omega^2+d_1\,\omega+d_2=0, \qquad (3.\ 155)$$

C_1 и C_2 — константы интегрирования.



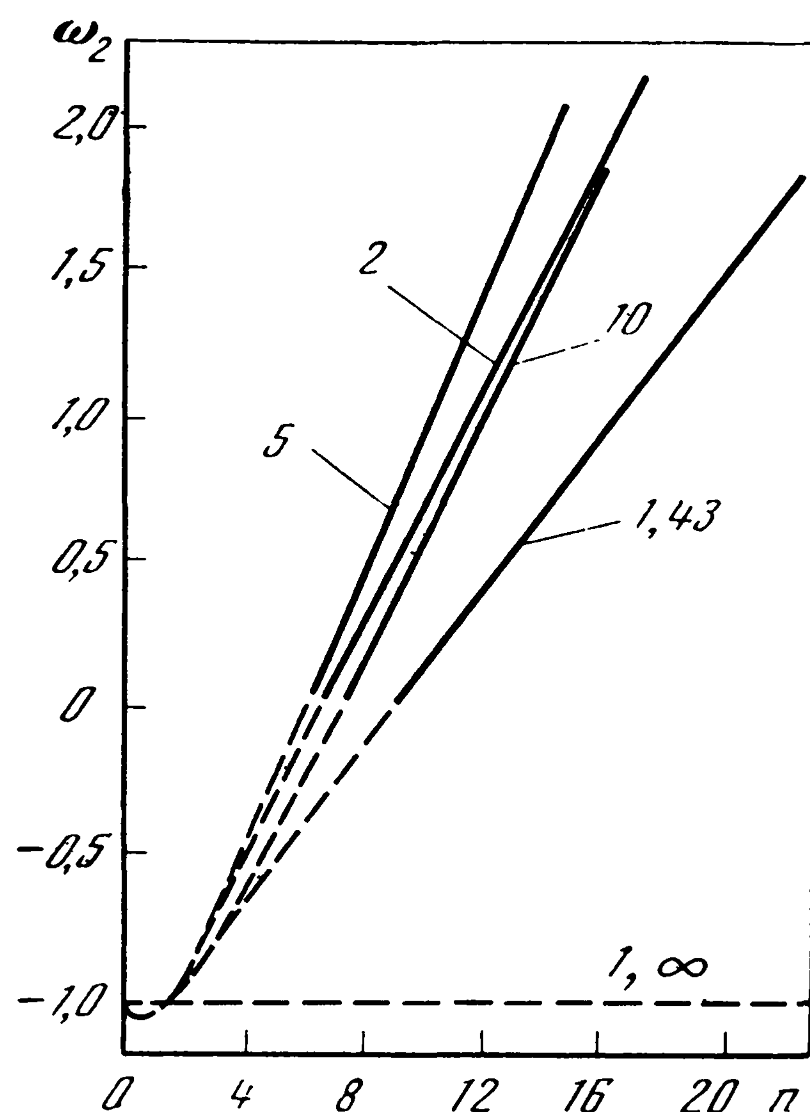


Рис. 6.22

Области неустойчивости при распространении сферического пламени

Кривая *1* отвечает исследованию, выполненному в постановке Л. Д. Ландау, кривая *2* — в постановке Маркштейна. Область неустойчивости расположена над кривыми

Рис. 6.23

Зависимость характеристической частоты задачи в исследовании устойчивости распространения сферического пламени от номера сферической гармоники n при разных степенях теплового расширения газа α Значения α проставлены около соответствующих кривых

Пунктиром проведены участки кривых, соответствующие области устойчивости, сплошными линиями — области неустойчивости

Один из корней характеристического уравнения ω_1 (со знаком минус перед радикалом) всегда отрицательный и не определяет возникновения неустойчивости. Кроме того, решение, соответствующее этому корню, не остается конечным при $r \to 0$ и, следовательно, $C_1=0$. Второй корень уравнения ω_2 (со знаком плюс перед радикалом) может быть различным в зависимости от рассматриваемых n и α, знак его определяется знаком свободного члена в уравнении. Для заданного α при достаточно малых n (но всегда $n > 1$) корень уравнения отрицательный (пламя устойчиво), а при больших n положительный (пламя неустойчиво). Граница устойчивости, которую можно найти, приравняв d_2 нулю, нанесена на рис. 6.22 (кривая *1*). По своему смыслу n может приобретать только дискретные целые значения, но при анализе границы оно рассматривается как непрерывная величина. Значения n, при которых пламя устойчиво, лежат внизу, под кривой. Видно, что при приближении α к единице и бесконечности область устойчивости неограниченно расширяется. Это происходит из-за того, что различной степени теплового расширения газа соответствует различная скорость роста возмущений. При $\alpha=\alpha_m$ кривая принимает минимальное значение.

Характер изменения амплитуды возмущения поверхности со временем для различных сферических гармоник иллюстрируется также на рис. 6.23, на котором изображены зависимости $\omega_2(n)$ при разных α. Точки пересечения кривых с осью абсцисс определяют критические значения гармоник.

Таким образом, при решении задачи об устойчивости распространения сферического пламени в постановке Л. Д. Ландау оказывается, что неустойчивыми являются лишь возмущения с достаточно большими n, т. е. возмущения с малыми длинами волн. Можно сказать, что выпуклость пламени стабилизирует его. Однако по отношению к достаточно коротким волнам (при $\lambda / r_0 \to 0$) поведение сферического пламени не отличается от поведения плоского и, следовательно, должна иметь место неустойчивость. Каждая неустойчивая гармоника растет по степенному закону в зависимости от t, а не экспоненциально. Однако в теории, не учитывающей диссипативные эффекты, можно найти достаточно короткие волны, для которых скорость роста сколь угодно велика.

Устойчивость сферического пламени по отношению к высшим гармоникам

Посмотрим, как изменятся выводы об устойчивости сферического пламени, если учесть изменение скорости при коротковолновых возмущениях (больших n), используя феноменологический подход Маркштейна.

Еще до решения задачи из общих соображений можно предвидеть, как стабилизирующее влияние эффекта Маркштейна будет проявляться для сферического пламени. Стабилизация пламени происходит, когда длина волны возмущений сравнима с величиной константы Маркштейна (см. (3. 44)); если же длина волны превышает этот характерный размер, то стабилизирующее влияние изменения скорости распространения пламени пренебрежимо мало. Вначале, при малых размерах пламени, когда длина волны, соответствующая определенной сферической гармонике, мала, влияние искривлений на скорость пламени существенно. Но по мере роста пламени длина волны увеличивается и стабилизация исчезает — начинают преобладать гидродинамические эффекты, обусловливающие неустойчивость. Следовательно, для каждой гармоники с достаточно большим n можно предвидеть существование критического размера пламени, зависящего от n, при котором возникает неустойчивость.

При исследовании устойчивости, по Маркштейну, следует видоизменить граничные условия (3. 123) и (3. 125): для возмущений давления следует использовать условие

$$P_1' + \frac{\partial P_1^0}{\partial r} r_f' = P_2' + 2\rho_1 u_b^2 (\alpha - 1) \frac{\mu}{R_c}, \tag{3.156}$$

а для скорости пламени —

$$u_1' + \frac{\partial u_1^0}{\partial r} r_f' - \frac{\partial r_f'}{\partial t} = -\frac{1}{\alpha} u_b \frac{\mu}{R_c}, \tag{3.157}$$

где R_c — радиус кривизны фронта пламени.

Поскольку представляет интерес рассмотрение сравнительно больших n, для которых сферическое пламя при решении задачи в постановке Л. Д. Ландау неустойчиво ($n > 6$, рис. 6.23,) то для радиуса кривизны сферической гармоники R_c будем пользоваться формулой

$$\frac{1}{R_c} = \frac{r_f'}{r_0^2} n (n + 1). \tag{3.158}$$

Используя граничные условия (3. 122), (3. 124), (3. 126), (3. 127) и (3. 156), (3. 157), можно получить систему уравнений для функций f_1, f_2, f_3, f_4 такого же типа, как и прежняя система (3. 146)—(3. 149). Только некоторые коэффициенты станут функциями времени: к коэффициенту при f_4 в (3. 147) следует добавить слагаемое $2(\alpha - 1) \mu / R_c$, а к коэффициенту

при f_4 в (3. 149) — $(-\mu/\alpha R_c)$. Применяя тот же метод сведения системы к одному уравнению, что и при выводе (3. 153), и принимая во внимание, что $\partial(\mu/R_c)/\partial\tau = -\mu/R_c$, получаем следующее уравнение:

$$\frac{d^2 f_4}{d\tau^2} + \left(d_1 + \frac{\mu}{u_b} d_3 e^{-\tau}\right)\frac{df_4}{d\tau} + \left(d_2 + \frac{\mu}{u_b} d_4 e^{-\tau}\right) f_4 = 0,$$
$$d_3 = n(n+1)(2n+1)/(\alpha n + n + 1), \qquad d_4 = (n+1)\, d_3. \tag{3.159}$$

Хотя n считается большим, в коэффициентах приведенного уравнения (3. 159) никаких упрощений не производится, потому что величина α может быть велика, $n/\alpha \sim 1$. Кроме того, последний коэффициент уравнения будет рассматриваться вблизи тех значений n и α, при которых он равен нулю.

Решение (3. 159) ищется в виде суммы частного решения, описывающего возникновение неустойчивости в постановке задачи по Л. Д. Ландау и полученного без учета влияния искривлений фронта на нормальную скорость пламени, и добавки, характеризующей это влияние, подобно тому, как это делалось для плоского пламени. Для определения добавочного члена целесообразно перейти к новой функции F и уравнение привести к виду

$$\frac{dF}{d\tau} + F^2 + \left(d_1 + \frac{\mu}{u_b} d_3 e^{-\tau}\right) F + d_2 + \frac{\mu}{u_b} d_4 e^{-\tau} = 0$$
$$(F = f_4^{-1} df_4/d\tau). \tag{3.160}$$

Решение задачи в приближении Л. Д. Ландау соответствует

$$\mu = 0, \; F = \frac{1}{f_4}\frac{df_4}{d\tau} = \omega_2 = \text{const}, \tag{3.161}$$

поэтому решение ищем в виде

$$F = \omega_2 (1 + \chi), \tag{3.162}$$

где $\chi(\tau)$ — малая добавка.

Подставляя (3. 162) в (3. 160) и пренебрегая квадратичными членами, получаем

$$\frac{d\chi}{d\tau} + (2\omega_2 + d_1)\chi + \frac{(\omega_2 d_3 + d_4)\mu}{\omega_2 u_b} e^{-\tau} = 0. \tag{3.163}$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\chi = C \exp[-(2\omega_2 + d_1)\tau] - \frac{\mu(\omega_2 d_3 + d_4)}{u_b \omega_2 (2\omega_2 + d_1 - 1)} e^{-\tau} \tag{3.164}$$

(C — произвольная постоянная). Из условия $\mu=0$, $\chi=0$ следует $C=0$. Таким образом, решение задачи, по Маркштейну, имеет вид

$$f_4 = \text{const}\left(\frac{u_b t}{\mu}\right)^{\omega_2} \exp\frac{\mu(\omega_2 d_3 + d_4)}{u_b t(2\omega_2 + d_1 - 1)}. \tag{3.165}$$

Легко видеть, что зависимость f_4 от τ при $\omega_2 > 0$ (т. е. в случае, когда решение задачи в нулевом приближении свидетельствует о неустойчивости) имеет минимум при

$$\frac{u_b t}{\mu} = \frac{d_3(\omega_2 + n + 1)}{\omega_2(2\omega_2 + d_1 - 1)}. \tag{3.166}$$

Такую зависимость, как уже говорилось, можно было ожидать и из общих соображений. При малых временах t длина волны возмущения на поверхности пламени невелика и существенным оказывается стабилизирующее влияние искривлений на скорость распространения пламени. Поэтому начальные возмущения затухают. При увеличении размера пламени растут и размеры возмущений, что способствует возникновению неустойчивости, обнаруженной Л. Д. Ландау, — возмущения вновь начинают нарастать.

Для разных n минимальное значение относительной амплитуды достигается в различное время. Существует, однако, такой характерный

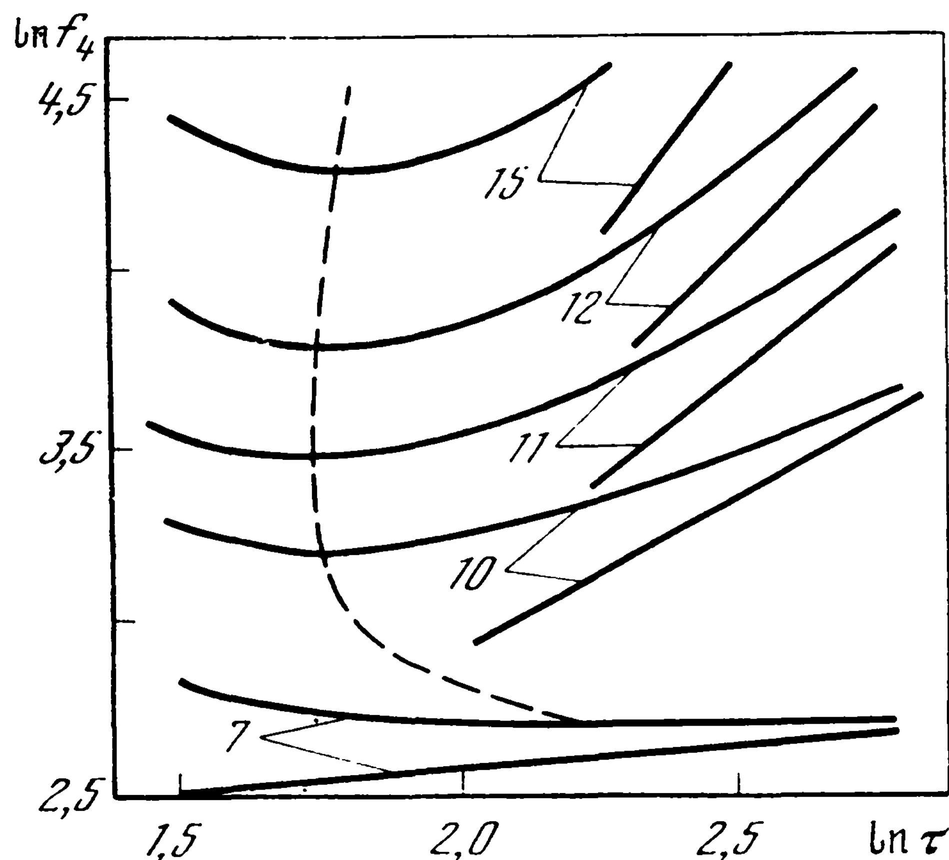


Рис. 6.24

Зависимость относительной амплитуды возмущений поверхности сферического пламени от времени для различных значений n

Пунктиром помечено положение минимумов кривых, отвечающих моменту перехода от затухания возмущения к его росту. Прямые — решения, соответствующие $\mu=0$

для данного α номер сферической гармоники n_*, для которого минимум наступает быстрее всего; $n=n_*$ легче всего найти, построив графически зависимость $f_4(t)$.

На рис. 6.24 в координатах $\ln f_4$ и $\ln(u_b t/\mu)=\ln\tau$ изображены при $\alpha=5$ зависимости относительной амплитуды возмущений поверхности пламени от времени для разных n (их значения проставлены около соответствующих кривых). Для данного α $n_*=12$. Рисунок показывает, что при небольших временах все сферические гармоники затухают. Гидродинамическая неустойчивость начинает проявляться поочередно для разных гармоник, самая неустойчивая гармоника соответствует $n=n_*$. В пределе при больших временах решение сводится к решению задачи в постановке Л. Д. Ландау. Однако начальные возмущения для проявления неустойчивости, по Л. Д. Ландау, зависят от предыдущего периода.

Зависимость $n_*(\alpha)$ изображена на рис. 6.22 (кривая *2*). Эта кривая целиком лежит в области, ограничиваемой кривой *1*.

Обсуждение теоретических результатов и сравнение с экспериментальными наблюдениями сферических пламен

Проведенное теоретическое исследование позволяет представить следующую картину развития возмущений на поверхности пламени. От источника поджигания, например искры или накаленной проволочки, на сферическом пламени образуются возмущения, которые вначале по мере роста пламенной сферы рассасываются в связи со стабилизирующим действием кривизны пламени. Затем этот эффект ослабевает и вступает в действие механизм гидродинамической неустойчивости, который проявляется по-разному для различных

длин волн (сферических гармоник) возмущения. Крупномасштабные возмущения растут медленно, и, хотя абсолютная величина амплитуды возмущения увеличивается, его относительная величина уменьшается, так как радиус сферы растет быстрее. Поэтому крупномасштабные возмущения не приводят к неустойчивости; неустойчивость является следствием быстрого роста достаточно мелких возмущений, амплитуда которых растет со скоростью, большей скорости распространения сферического пламени, и у которых стабилизирующее действие кривизны фронта пламени недостаточно. Такая ситуация возникает в определенный момент времени $\bar{\tau}_* = u_b t_* / \mu$, когда сферическое пламя достигает некоторого критического размера с соответствующим критическим числом Рейнольдса. В этот момент времени относительная величина амплитуды одной гармоники ($n = n_*$) проходит через минимум и начинает возрастать. Затем начинают расти соседние гармоники и фронт пламени начинает искажаться мелкомасштабными возмущениями, соответствующими номеру сферической гармоники 12—20, — развивается неустойчивость пламени. По мере дальнейшего роста пламени стабилизирующее действие кривизны пропадает и для более высоких сферических гармоник возмущения, и фронт сферического пламени приобретает относительно более мелкую структуру.

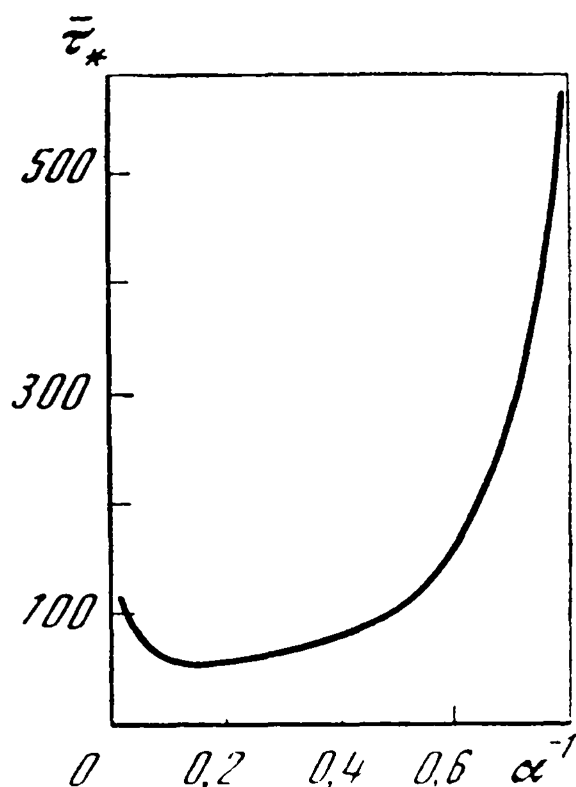


Рис. 6.25

Области устойчивости и неустойчивости (над кривой) при распространении сферического пламени в координатах (α, $\bar{\tau}_*$)

α — степень теплового расширения газа, $\bar{\tau}_*$ — критическое безразмерное время

За начало неустойчивости сферического пламени следует принять момент времени $\bar{\tau}_*$, который является функцией лишь от степени теплового расширения в пламени α. Зависимость $\bar{\tau}_*$ от α^{-1}, построенная с использованием ранее приводившихся соотношений, изображена на рис. 6.25. Область над кривой соответствует неустойчивости распространения сферического пламени. Для большинства пламен $\alpha = 5 \div 20$ и величина $\bar{\tau}_* = 50 \div 60$.

Если определить число Рейнольдса через радиус сферического пламени, то связь между ним и безразмерным временем $\bar{\tau}$ имеет вид

$$\mathrm{Re} = \frac{u_n r_0}{\nu_1} = \frac{1}{\mathrm{Pr}} \frac{r_0}{l} = \frac{\mu^0}{\mathrm{Pr}} \bar{\tau} \qquad (\mu^0 = \mu / l). \tag{3.167}$$

В опытах трудно установить тот размер пламени, при котором начинается возрастание одной из гармоник возмущения. Обычно фиксируется уже такое состояние сферического пламени, когда возмущения на его поверхности достаточно развиты. В работе [52], например, за момент возникновения неустойчивости принимался переход горения в детонацию, т. е. состояние уже сильно турбулизованного пламени. При этом регистрировались большие значения критических чисел Рейнольдса $\sim 10^5$—10^6. В работах К. И. Щелкина и Я. К. Трошина производилось фотографирование сферического пламени (см. рис. 6.26). По фотографиям определялись зависимости абсолютного размера возмущения на фронте пламени от времени. За момент возникновения неустойчивости принимался момент времени, полученный линейной экстраполяцией найденных зависимостей к возмущению с нулевой амплитудой. Определенные таким образом критиче-

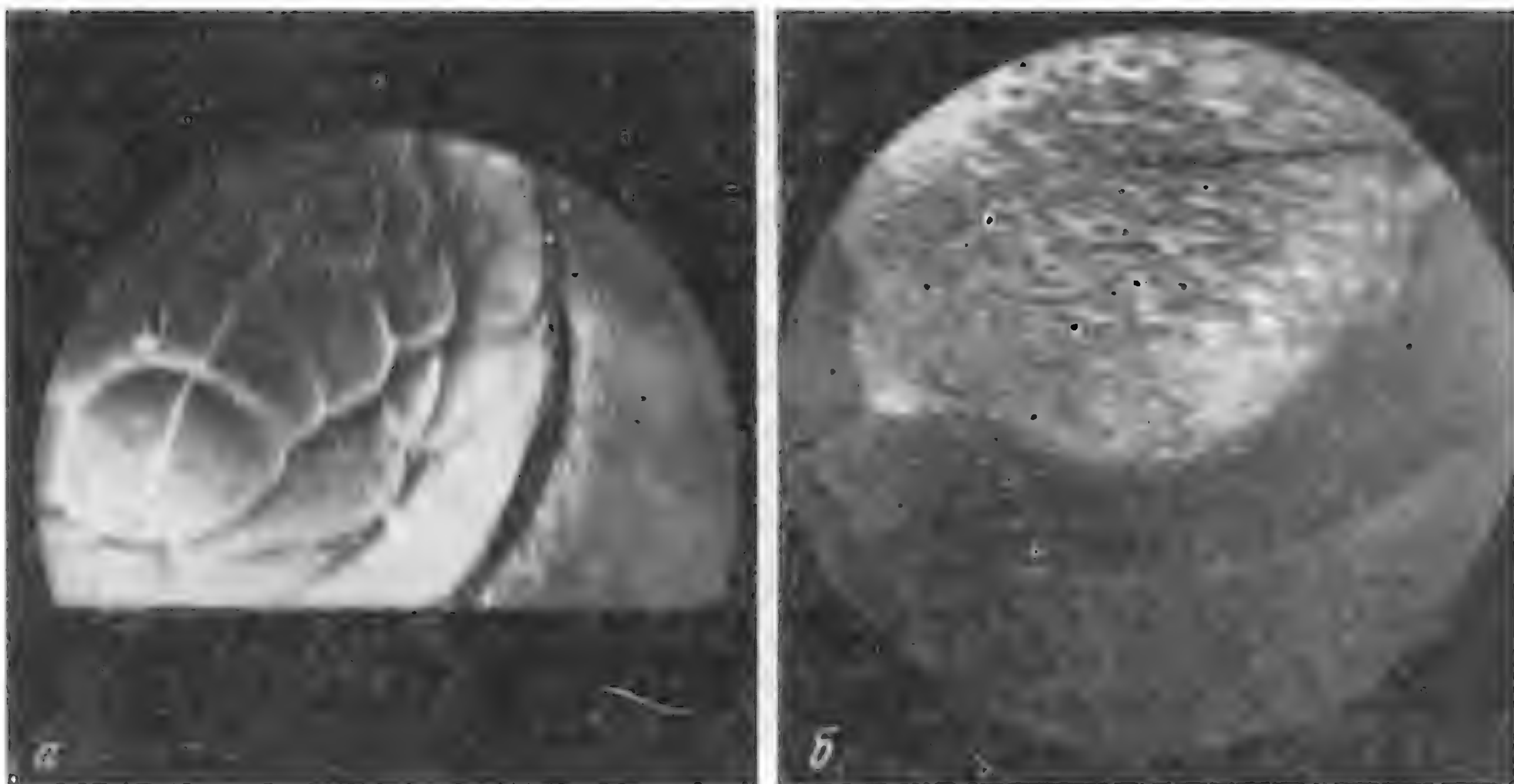


Рис. 6.26

Шлирен-фотографии сферического пламени [54]

ские числа Рейнольдса оказались на порядок меньше ($\sim 10^4$). Однако при этом не принималась во внимание разная скорость возрастания возмущений для разных видов возмущений (разных n), что может приводить к завышению числа Рейнольдса.

Вне зависимости от определения критического числа Рейнольдса получающиеся на опыте значения резко расходились с представлениями о возникновении неустойчивости для плоского фронта пламени, основанными на теории Л. Д. Ландау. Приведенный в этом параграфе анализ устойчивости показывает, что для сферического пламени критическое число Рейнольдса может быть намного больше, чем у плоского пламени. Проиллюстрируем это на численном примере.

Возьмем, например, пламя со степенью теплового расширения $\alpha=5$. Для этого α критическое время $\bar{\tau}_*=60$ (см. рис. 6.25). Если принять $\mu^0=10$, $\mathrm{Pr}=1$, то критическое число Рейнольдса для гармоники с $n=n_*$ составит ~ 600, т. е. на два порядка больше единицы. Предположим теперь, что в опыте фиксируется не это число Рейнольдса, а то, которое соответствует моменту времени, когда возмущения на фронте пламени достигли своей первоначальной величины. Пусть, например, начальные возмущения (скажем, от искры) возникли при $\bar{\tau}=\bar{\tau}_0=40$. (С этого значения можно считать выполненными исходные предположения о постоянстве скорости распространения невозмущенного пламени. При вязкости $\nu_1=0{,}1$ см^2/с и скорости пламени $u_n=100$ см/с в момент $\bar{\tau}_0=40$ радиус пламени $r_0=0{,}4$ см, что близко к реальным размерам пламен, возникающих после поджигания.) Тогда согласно рис. 6.25 возмущение с гармоникой $n=n_*$ достигнет своей первоначальной величины при $\bar{\tau}=100$, а соответствующее число Рейнольдса равно ~ 1430.

Если же оценить критическое число Рейнольдса для плоского пламени в соответствии с результатами исследований Маркштейна, то критическое

число Рейнольдса по порядку величины равно десяти (порядка константы μ^0).

Этот численный пример показывает, что критическое число Рейнольдса значительно увеличивается для сферического пламени по сравнению с плоским; удается объяснить отсутствие заметных возмущений при числах Рейнольдса порядка 10^3.

Заметим, что в опытах регистрируются уже достаточно выросшие возмущения. Нелинейные эффекты для мелкомасштабных возмущений, которые играют определяющую роль в гидродинамической неустойчивости сферического пламени, проявляются значительно быстрее, чем для крупномасштабных, и поэтому даже возмущения, казалось бы, малой амплитуды могут обладать нелинейными свойствами. Эти эффекты могут значительно затягивать возникновение гидродинамической неустойчивости (см. [59]).

Представляют интерес некоторые экспериментальные данные. На рис. 6.26 представлены шлирен-фотографии сферического пламени, полученные в экспериментах К. И. Щелкина и Я. К. Трошина [54] при исследовании горения городского газа и ацетилено-кислородных горючих смесей в мыльных пузырях. Фотографии относятся к условиям: *а* — городской газ с коэффициентом избытка воздуха 0,135 и нормальной скоростью пламени $u_n=0{,}35$ м/с, *б* — ацетилено-кислородная смесь с коэффициентом избытка окислителя 0,085 и $u_n=7$ м/с. Фотографии хорошо иллюстрируют тот факт, что неустойчивость пламени возникает из-за появления на фронте пламени коротковолновых возмущений. Крупномасштабные возмущения оказываются слаборастущими и не искажают существенно форму пламени. Для снимка 6.26, *а* возмущения приблизительно соответствуют номеру сферической гармоники $n=15\div20$. Для более быстрогорящей смеси возмущения более мелкие.

На рис. 6.27 представлены последовательные кадры шлирен-киносъемки сферического пламени, полученные Л. А. Гуссаком, Е. Н. Спринциной и К. И. Щелкиным [55] при исследовании горения в двигателе внутреннего сгорания. Фотографии иллюстрируют развитие возмущений на поверхности сферического пламени во времени.

Вначале на поверхности пламени из-за возмущающего действия искры образуются заметные крупномасштабные возмущения, которые с течением времени выглаживаются. Затем на фронте пламени проступают возмущения, по масштабу значительно меньшие первоначальных. Эти возмущения развиваются, достигают значительной величины, дробятся и образуют ячеистое пламя, которое в конце концов турбулизируется. Отмечено, что для быстрогорящих пламен масштаб «вторичных» возмущений меньше и возмущения формируются быстрее. Сильное влияние на развитие неустойчивости оказывает состав горючей смеси и, в частности, соотношение между коэффициентами температуропроводности и диффузии лимитирующей процесс горения компоненты. Возникновение неустойчивости ускоряется при повышении давления (неустойчивость наступает при меньших радиусах пламени). Перечисленные факты находятся в согласии с теорией.

Представления, которые использовались при рассмотрении сферического пламени, оказываются полезными и в других гидродинамических ситуациях с пламенами, например при медленном распространении ламинарного фронта пламени в трубе.

Распространению искривленного пламени по трубе присущ повышенный запас гидродинамической устойчивости: пламя в соответствии с принципом Гюйгенса непрерывно стремится увеличить площадь своей поверхности,

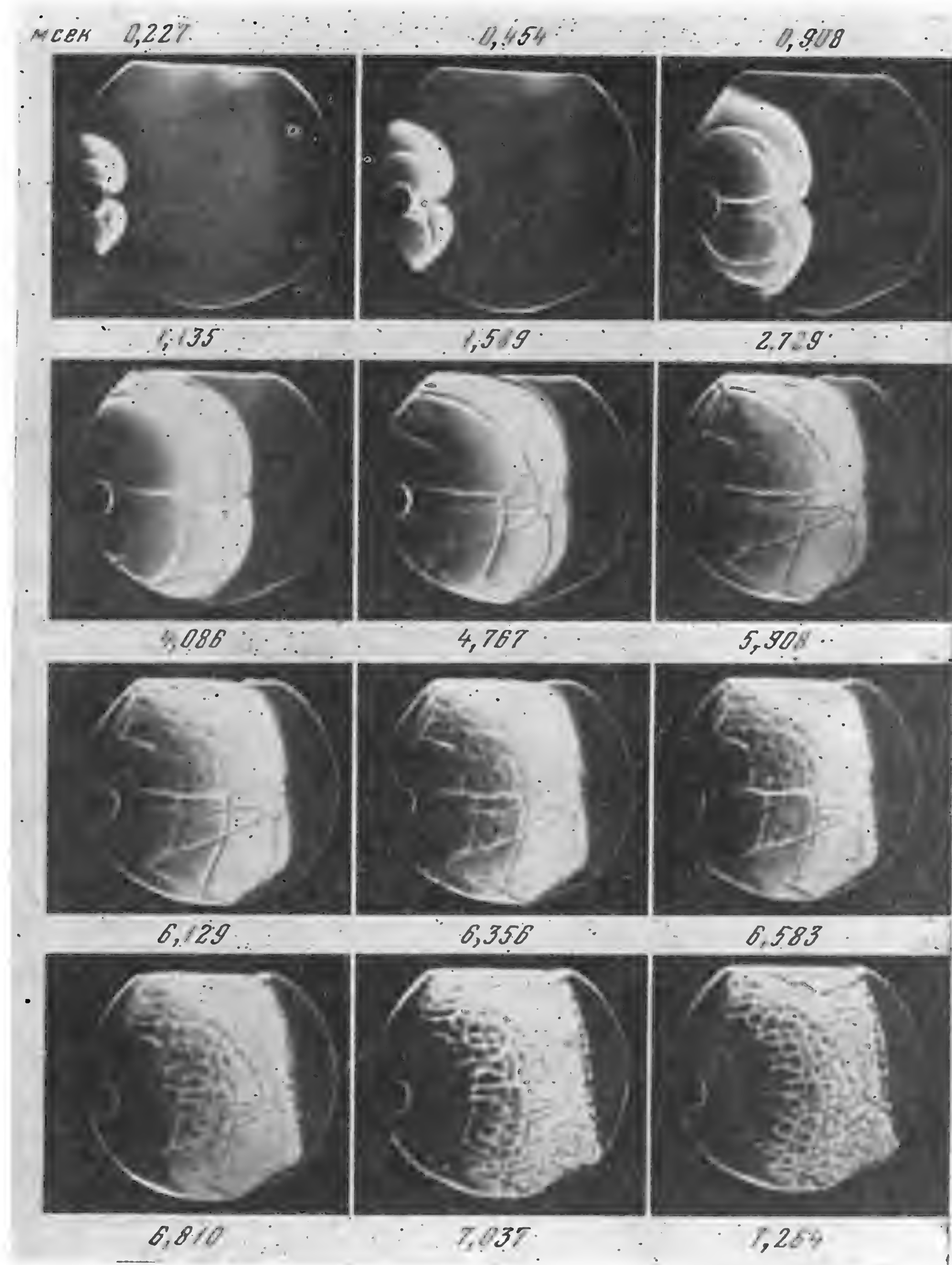


Рис. 6.27

Последовательные шлирен-фотографии пламени в закрытом сосуде [55]

однако наталкивается на стенки трубы и гаснет. Труба, таким образом, препятствует увеличению поверхности пламени и гасит возникающие на его фронте и развивающиеся вместе с фронтом пламени возмущения, которые сносятся к стенке и, дойдя до нее, исчезают, не успев вырасти до заметной величины [59].

Приближенная теория распространения ламинарного пламени по трубе, основанная на предположении о том, что труба включает часть поверхности ячеистого пламени, соответствующую одной моде возмущения при развитии гидродинамической неустойчивости, построена в работе [60]. Течение горючего газа перед фронтом пламени считается потенциальным. Для определения скорости искривленного пламени по трубе рассмотрена картина течения за фронтом пламени. В работе [60] предполагается, что за фронтом пламени существует застойная зона, в которой газ—продукты горения покоятся относительно фронта пламени. Образование таких застойных зон, которые наблюдались в экспериментах, есть результат преломления линий тока на выпуклом в сторону исходной смеси фронте пламени. Линии тока в холодном газе, проходящие вблизи стенок трубы, разворачиваются от стенок к оси трубы после преломления на фронте пламени. Преломление линий тока приводит к тому, что в область за пламенем, прилегающую к стенкам, не может попасть газ. В [60] получены зависимости скорости распространения пламени вдоль оси канала и толщины застойной зоны от степени расширения газа, которые заменяют оценки работы [47].

§ 4. Ускорение пламени и возникновение детонации в трубах

Экспериментальные наблюдения возникновения детонации в трубах

При распространении горения по трубе стационарный режим распространения искривленного фронта пламени с постоянной скоростью и с неизменяющейся площадью поверхности существует, как правило, ограниченное время. По истечении этого времени пламя начинает ускоряться, форма его поверхности изменяется и (более или менее внезапно) возникает детонационная волна, которая распространяется по трубе со сверхзвуковой скоростью. Эксперименты показывают, что детонационная волна может образоваться на некотором расстоянии впереди по потоку от фронта пламени, так что инициирование в ней химической реакции обусловлено адиабатическим зажиганием газа ударной волной, а не прямым тепловым воздействием горячих продуктов медленного горения.

Возникновение детонации в трубах при распространении фронта пламени существенным образом зависит от режима горения, свойств стенок трубы, вида горючей смеси. При распространении пламени от закрытого конца трубы детонация возникает раньше, по истечении меньшего преддетонационного периода, чем при распространении от открытого конца; если поджигание горючей смеси произведено не у самого закрытого конца, а на некотором расстоянии от него, то детонационная волна появляется еще раньше.

Как показывают опыты, расстояние от точки зажигания до места возникновения детонационной волны уменьшается с ростом начального давления и увеличивается с ростом начальной температуры смеси. Типичные данные по влиянию давления и температуры, полученные в ранних работах [61, 62], приведены в табл. 6.3 и 6.4.

Расстояние до места возникновения детонации весьма сильно зависит от состава смеси. Если, например, смесь разбавлять инертными газами

Таблица 6.3. **Влияние давления на расстояние от точки зажигания до места возникновения детонации**

Смесь	Расстояние (в см) при давлении (в мм рт. ст.)			
	30	100	200	300
$2H_2 + O_2$	—	—	78	52
$CH_4 + 2O_2$	—	134	78	51
$C_2H_6 + 3{,}5\ O_2$	—	102	58	46
$C_6H_{14} + 9{,}5\ O_2$	105	48	32	27
$C_6H_6 + 7{,}6\ O_2$	—	54	—	47

Таблица 6.4. **Расстояние от искры до места возникновения детонации при различных начальных температурах**

$2H_2 + O_2$		$CH_4 + O_2$	
начальная температура, С	расстояние, см	начальная температура, С	расстояние, см
15	60	15	55
120—130	73	160—180	74
160—180	78	290—310	90
300—320	в метровой трубе не возникает	340—350	в метровой трубе не возникает

или создавать избыток одной из реагирующих компонент, то это расстояние увеличивается. При некоторых составах горючей смеси горение не может перейти в детонацию: существуют критические значения состава и начального давления, называемые взрывными пределами, при переходе через которые самопроизвольного возникновения детонации от горения не наблюдается. Библиография работ, посвященных исследованию взрывных пределов, приведена в монографиях [5, 63].

Хотя перечисленные экспериментальные факты были давно известны, только в конце тридцатых годов К. И. Щелкин сделал важное наблюдение, проливающее свет на природу явления. В работах [64, 65] (см. также [5]) К. И. Щелкиным было экспериментально доказано, что шероховатость стенок чрезвычайно сильно сокращает преддетонационный период; более того, в шероховатых трубах детонируют смеси, которые в гладких трубах сгорают без детонации. На основе этих результатов К. И. Щелкин сделал вывод о решающей роли турбулизации газа при возникновении детонации в трубах.

Помимо шероховатости, сильное влияние на преддетонационный период оказывают также и другие факторы, от которых зависят гидродинамические условия течения газа по трубе: ее диаметр, условия теплоотвода в стенки. С увеличением диаметра трубы расстояние до места возникновения детонации возрастает.

Фотографическое исследование перехода горения в детонацию показывает, что его нельзя рассматривать как непрерывное увеличение скорости распространения реакции от нормальной скорости пламени до скорости детонации. При воспламенении вначале действительно возникает нормаль-

ное распространение. Скорость его постепенно возрастает, не достигая, однако, скорости детонации. Детонационная волна, как уже говорилось, возникает внезапно, причем место ее возникновения легко отличить на фотографии, так как яркость детонационной волны гораздо больше яркости пламени. В момент возникновения детонации из той же точки выходит и вторая волна, которая распространяется сначала по сжатой смеси в противоположную сторону как детонационная, а затем по продуктам горения как ударная. Это так называемая ретонационная волна. В точке возникновения детонации часто обнаруживаются дробление трубки и другие признаки, указывающие на резкое повышение давления, превышающее давление в распространяющейся далее стационарной детонационной волне.

Таким образом, явление перехода горения в детонацию является нестационарным газодинамическим процессом, связанным с формированием нового режима течения газа по трубе, образованием ударных и детонационных волн. Прежде чем переходить к объяснению причин возникновения детонации от медленного горения, рассмотрим некоторые типичные примеры нестационарного распространения фронта пламени в газодинамических задачах.

Распад произвольного разрыва в горючей смеси

Если в некоторый момент времени привести в соприкосновение два газа в различных состояниях (сначала рассмотрим случай инертных в химическом отношении газов), то вследствие различия направления и величины скоростей движения и давления возникает движение, связанное с эволюцией поверхности раздела. Решение этой задачи известно как исследование распада произвольного газодинамического разрыва.

В простейшем варианте произвольный газодинамический разрыв возникает, если в трубе, разделенной перегородкой, по одну сторону от перегородки находится газ с давлением P_1, температурой T_1, плотностью ρ_1, скоростью U_1, показателем адиабаты γ_1, а с другой стороны — газ с соответствующими значениями P_2, T_2, ρ_2, U_2, γ_2; затем в некоторый момент времени перегородка быстро убирается. Подобная газодинамическая ситуация возникает в ударных трубах, применяемых для получения ударных волн и исследования взаимодействия ударных волн с веществами.

Распад произвольного газодинамического разрыва происходит в силу того, что в начальный момент времени на разрыве не соблюдаются основные законы сохранения потоков массы и импульса: начальные состояния газов по обеим сторонам разрыва могут быть произвольными и не удовлетворять условиям сохранения (1.17)—(1.19). Поэтому произвольный разрыв переходит в систему нескольких газодинамических разрывов (ударных или детонационных волн, волн разрежения, тангенциальных и контактных разрывов, фронтов горения), на каждом из которых уже соблюдаются все необходимые законы сохранения.

Теория этого явления впервые была предложена в 1926 г. Н. А. Кочиным [66] (см. также [10, 29, 67]). Эта теория составляет важную главу современной теоретической газодинамики, и изложение ее требует определенных сведений о свойствах ударных волн, волн разрежения и тангенциальных и контактных разрывов, которые не являются предметом нашего рассмотрения, посвященного вопросам медленного горения. Поэтому мы не будем приводить подробный анализ задачи и ограничимся только изложением основных его результатов на примере одноразмерного движения.

При распаде произвольного газодинамического разрыва возможны следующие три ситуации.

1. Разрыв распадается на две ударные волны, распространяющиеся в обе стороны от начального разрыва и на контактный разрыв (рис. 6.28, *а*). Это происходит, если выполняется неравенство

$$u_1 - u_2 > (P_2 - P_1)\sqrt{\frac{2/\rho_1}{(\gamma_1 - 1)P_1 + (\gamma_1 + 1)P_2}}, \qquad (4.1)$$

где u_1 и u_2 — скорости газа, направленные соответственно в сторону положительных и отрицательных x.

Физически условие (4. 1) означает, что такой распад разрыва происходит при столкновении двух масс газа, движущихся навстречу друг другу с большой скоростью.

2. Разрыв распадается на ударную волну и волну разрежения, движущиеся в противоположные стороны, и на контактный разрыв (рис. 6.28, *б*), если

$$-\frac{2c_{s2}}{\gamma_2 - 1}\left(1 - \frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma_2 - 1}{2\gamma_2}} < u_1 - u_2 < (P_2 - P_1)\sqrt{\frac{2/\rho_1}{(\gamma_1 - 1)P_1 + (\gamma_1 + 1)P_2}}. \qquad (4.2)$$

Этот случай реализуется, например, если в начальный момент привести в соприкосновение две неподвижные массы газа, находящиеся под разным давлением.

3. В обе стороны от разрыва распространяются волны разрежения (рис. 6.28, *в*), если

$$-\frac{2c_{s1}}{\gamma_1 - 1} - \frac{2c_{s2}}{\gamma_2 - 1} < u_1 - u_2 < -\frac{2c_{s2}}{\gamma_2 - 1}\left[1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma_2 - 1}{2\gamma_2}}\right]. \qquad (4.3)$$

При этом происходит разлет газов 1 и 2. При достаточно большой скорости разлета

$$u_1 - u_2 < -\frac{2c_{s1}}{\gamma_1 - 1} - \frac{2c_{s2}}{\gamma_2 - 1}, \qquad (4.4)$$

давление в волнах разрежения падает до нуля и на месте произвольного разрыва возникает расширяющаяся область без газа — вакуум (рис. 6.28, *г*).

Задача о распаде произвольного газодинамического разрыва в идеальном газе (с равными нулю диссипативными константами) является автомодельной: из соображений размерности следует, что распределения всех величин могут зависеть от координаты x и времени t только через их отношение x/t.

Рассмотрение произвольного разрыва в горючих газах вносит в приведенную классификацию некоторые особенности, потому что по газу в дополнение к рассмотренным волнам могут также распространяться волны детонации и волны медленного горения. Отличительной особенностью этих волн является наличие фиксированной скорости распространения — нормальной скорости детонации и нормальной скорости распространения пламени. Для того, чтобы задача осталась автомодельной, скорость распространения пламени должна быть постоянной, а горение должно начинаться в момент разрыва перегородки. С другой стороны, начало горения или детонации с постоянной скоростью в определенный момент времени $t=0$ и при отсутствии перегородки создает автомодельное движение.

При инициировании горения в трубе, заполненной горючей смесью, возникает ламинарное пламя, распространяющееся с нормальной скоростью. Специфические эффекты, такие, как турбулизация (спонтанная как след-

ствие гидродинамической неустойчивости и вынужденная как результат влияния трения о стенки трубы) и увеличение поверхности пламени увеличивают эффективное значение скорости распространения пламени, приближая его к звуковой. Режимы распространения пламени от закрытого конца трубы с различными скоростями распространения были рассмотрены Г. М. Гандельманом и Я. Б. Зельдовичем (см. [67]). Общий случай распада произвольного разрыва в горючей смеси весьма обстоятельно был исследован в работе Г. М. Бам-Зеликовича [68]. Приведем здесь результаты исследования для случая, когда при распаде возникает фронт медленного (по сравнению со скоростью звука) горения.

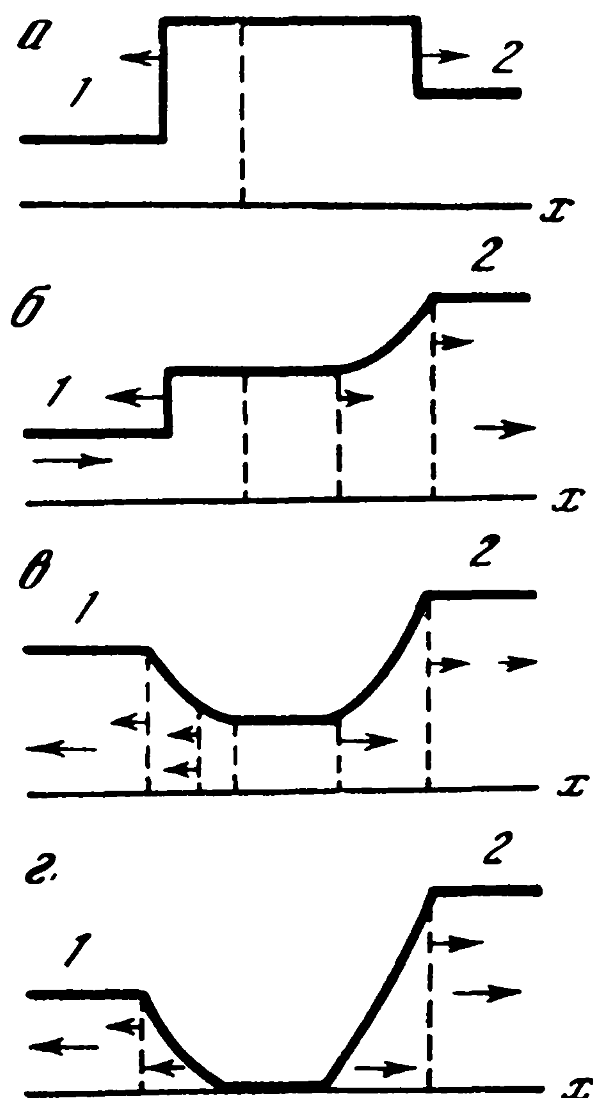


Рис. 6.28

Распад произвольного гидродинамического разрыва

Стрелки указывают направление движения газов и газодинамических разрывов

В ситуации, соответствующей распаду разрыва в инертной смеси на две ударные волны (случай 1 приведенной выше классификации), фронт пламени распространяется по сжатому ударной волной газу и разделяет две области постоянного давления, незначительно отличающиеся по величине давления друг от друга (см. рис. 6.28, *а*), — перепад давления порядка квадрата числа Маха, построенного по нормальной скорости пламени. Небольшое отличие в давлениях возникает также, если происходит распад на ударную волну и волну разрежения и фронт пламени распространяется за ударной волной (рис. 6.28, *б*). Если же пламя движется в сторону, в которую распространяется волна разрежения (случаи 2 и 3 распада в инертном газе), то возможны два различных варианта: фронт пламени идет по покоящемуся газу за волной разрежения и за фронтом пламени достигается состояние покоя или за фронтом пламени по неподвижному газу движется вторая волна разрежения. При очень большой разности начальных скоростей, приводящей к последней ситуации, между инертным газом и продуктами горения может возникнуть пустота — как в случае 3 распада разрыва в инертном веществе.

Таким образом, если в трубе инициируется горение путем соприкосновения в начальный момент времени холодного горючего газа с нагретым газом, причем оба газа находятся при разных давлениях (воспламенение искрой), то распространение пламени по трубе будет сопровождаться распространением ударных волн и волн разрежения в соответствии с рассмотренными случаями. Это может существенным образом повлиять на переход медленного горения в детонацию.

Распространение пламени от закрытого конца трубы. Порождение волны сжатия

При инициировании горения от закрытого конца трубы продукты горения за фронтом пламени покоятся. Расширение газа при горении приводит к тому, что пламя действует как поршень: продукты горения, занимающие больший объем, чем первоначальный объем холодного горючего газа, толкают по трубе холодный газ. Если скорость распространения фронта пламени по холодному газу равна u_n и плотность газа при прохождении через фронт пламени уменьшается в α раз, то при

поджигании газа у закрытого конца трубы продукты горения расталкивают холодный газ со скоростью $u_n(\alpha-1)=u_b(\alpha-1)/\alpha$. Поршень, приведенный в движение с такой скоростью, вызовет повышение давления в газе, которое распространится по газу вперед со скоростью, равной скорости звука в невозмущенном газе. Если скорость движения поршня $u_n(\alpha-1)$ мала по сравнению со скоростью звука, возмущение давления быстро уходит на бесконечность и перед фронтом пламени устанавливается стационарный режим течения со скоростью, равной скорости перемещения фронта пламени.

Если фронт пламени после поджигания распространяется в силу каких-либо причин с ускорением, то нестационарное воздействие волны горения на течение перед фронтом пламени проявляется в большей степени. Ускоряющееся пламя подобно поршню, движущемуся с ускорением, непрерывно генерирует волны сжатия, распространяющиеся по несгоревшему газу*. Отметим, однако, что это повышение давления не может быть причиной ускорения пламени вследствие зависимости $u_n(P)$ и не изменяет заметно условий горения. Действительно, даже для весьма энергично горящей гремучей смеси $2H_2+O_2$, у которой нормальная скорость ~ 10 м/с, а $\alpha=8$, получаем $u_n(\alpha-1)\approx 70$ м/с. Такая скорость движения газа приводит к повышению температуры в ударной волне всего на 20—30 градусов и увеличению давления на 0, 2 атм; столь малые изменения температуры и давления не дают заметного увеличения скорости горения.

Скорость распространения волн сжатия, возникающих из-за ускоренного движения пламени, тем больше, чем больше скорость пламени (больше возмущение давления) и чем позже волна излучается, поскольку она распространяется по уже ударно сжатому газу. Поэтому волны сжатия, вышедшие позже, нагоняют волны, вышедшие раньше. В итоге все волны сжатия соединяются в одну ударную волну, которая оказывается способной нагревать вещество до достаточно высокой температуры, и начинает интенсивно идти химическая реакция горения. Взаимодействие между зоной химической реакции с выделением тепла и ударной волной приводит к образованию детонационной волны.

Образование сильной ударной волны путем слияния последовательных волн сжатия происходит на некотором расстоянии от поверхности поршня и это объясняет наблюдающийся в экспериментах факт, что детонационная волна возникает на некотором расстоянии вперед по потоку от фронта пламени. В точке зарождения детонационная волна начинает распространяться в обе стороны по трубе; после пересечения фронта пламени обратная детонационная волна переходит в ударную и далее ударная волна распространяется уже по продуктам горения.

Эти представления позволяют также объяснить, почему при зажигании горючего газа на некотором небольшом расстоянии от закрытого конца трубы возникновение детонации облегчается по сравнению с поджиганием непосредственно у закрытого конца. В этом случае пламя вначале распространяется в обе стороны от места поджигания. При этом удваивается количество смеси, сгорающей в единицу времени, следовательно, удваивается и скорость движения газа, вызванного горением. Наоборот, если поджигание происходит у открытого конца трубы, продукты горения имеют возмож-

* Задачи о возникновении ударных волн при движении поршня по трубе, заполненной газом (или при вытеснении холодного газа горячими продуктами горения), в случае, если соблюдается степенной закон движения поршня, являются автомодельными и подробно исследованы (см. [10, 11, 29, 69]).

ность достаточно свободно вытекать из трубы, их «расталкивающее» действие уменьшается и переход фронта пламени в детонационную волну происходит на бо́льших расстояниях от конца трубы.

Почему пламя переходит в детонационную волну. Объяснение К. И. Щелкина

Приведенные ранее соображения о механизме образования сильной ударной волны от ускоряющегося пламени оставили открытым вопрос, почему возникает ускоряющееся пламя.

Объяснение этого явления впервые было дано К. И. Щелкиным [64, 65]. Основная идея К. И. Щелкина заключается в том, что ускорение пламени зависит не от изменений давления и температуры, вызываемых волнами сжатия, а от движения газа перед фронтом горения. Именно в движении газа относительно стенок трубы и в тех изменениях потока, которые возникают при трении газа о стенки, следует искать главную причину ускорения пламени. При трении газа о стенки трубы возникает турбулизация газа и вырабатывается неравномерное распределение скорости по трубе (см. [11]).

Рассмотрим установившийся турбулентный поток газа в трубе. Мгновенное значение компоненты скорости вдоль трубы в таком потоке $u(r, t)$ может быть представлено как сумма средней по времени составляющей скорости, зависящей только от расстояния до оси потока, и пульсационной составляющей, в среднем равной нулю. Максимальное значение продольной скорости достигается, как ясно из общих соображений, на оси трубы.

При наличии разных скоростей в разных точках потока и в разные моменты времени в соответствии с принципом ведущей точки скорость распространения пламени определяется наиболее быстрой точкой потока — распространяющийся от этой точки в сторону фронт горения обеспечит распространение всей зоны горения вдоль трубы с той же скоростью. Следовательно, можно написать для скорости распространения горения u:

$$u = u_m + \chi u' + u_n. \tag{4.5}$$

Здесь u_m — среднее по времени максимальное значение скорости потока по оси трубы, u' — пульсационная составляющая скорости. Коэффициент χ, меньший единицы, учитывает, что пульсирующая скорость каждой частицы газа направлена то вперед по потоку, то назад.

Если обозначить через $\bar{U}$ среднюю скорость движения газа по трубе, то эффективная скорость сгорания u_{eff} в турбулентном потоке может быть записана в виде

$$u_{\text{eff}} = u_m + \chi u' + u_n - \bar{U}. \tag{4.6}$$

Но в турбулентном потоке при течении в трубах разность $u_m - \bar{U}$ и пульсационная составляющая u' пропорциональны средней скорости потока $\bar{U}$, поэтому соотношению (4. 6) может быть придана форма

$$u_{\text{eff}} = u_n + k\bar{U}, \tag{4.7}$$

где k — коэффициент пропорциональности.

С другой стороны, при расширении газа у закрытого конца трубы

$$\bar{U} = (\alpha - 1)\, u_{\text{eff}}. \tag{4.8}$$

Легко видеть, что решение соотношений (4. 7) и (4. 8) для определения $\bar{U}$ и u_{eff}, имеющее физический смысл, существует, если только $(\alpha - 1)\, k < 1$. В противном случае такого решения нет, что означает невозможность осу-

ществления стационарного режима движения газа при горении. Ускорение пламени вызывает ускорение газа, что в свою очередь вызывает ускорение пламени и т. д. Ускоряющееся пламя в соответствии с механизмом, рассмотренным в предыдущем разделе, приводит к образованию сильной ударной волны, распространение которой по горючей смеси устанавливает детонационный режим сгорания.

Сделаем некоторые численные оценки. В гладких трубах коэффициент пропорциональности

$$k = \frac{u_m - U}{U} + \chi \frac{u'}{U} \qquad (4.9)$$

равен от $^1/_5$ до $^1/_4$ (это первое слагаемое в (4. 9), вторым слагаемым можно пренебрегать). Множитель $\alpha - 1$ для обычных пламен составляет $6 \div 7$. Таким образом, произведение $(\alpha - 1)\,k$ оказывается больше единицы и стационарное распространение горения оказывается невозможным: возникает переход горения в детонацию.

Турбулентный характер течения газа по трубе определяет не только характер и скорость распространения горения по трубе, но и форму фронта пламени при данной скорости распространения. Если эффективная скорость распространения во много раз больше нормальной скорости пламени, то и поверхность пламени во много раз должна превышать площадь поперечного сечения трубы. При ламинарном течении это привело бы к растягиванию пламени вдоль трубы. Благодаря турбулентному движению поверхность пламени искривляется, распространение пламени вдоль радиуса трубы происходит с большей скоростью (пропорционально пульсационной составляющей потока) и пламя оказывается более коротким. Кроме того, в турбулентном потоке газа быстрее вырабатывается распределение скорости газа и продукты горения не успевают охладиться за время формирования потока. В ламинарном же потоке распределение скорости вырабатывается медленно и продукты горения охлаждаются раньше, чем успеет значительно ускориться пламя. Охлаждение продуктов горения уменьшает скорость движения газа и замедляет распространение пламени. Поэтому при ламинарном течении газа по трубе детонация от горения не возникает.

Переходный участок в трубе, связанный с формированием распределения скорости, растет с диаметром трубы, что подтверждается экспериментальными данными по возникновению детонации в трубах различных диаметров. По порядку величины он составляет 40—50 диаметров трубы, т. е. того же порядка, что и длина участка, который газ должен пройти для того, чтобы поток стал турбулентным во всем сечении трубы и перестроился профиль потока.

Длину переходного участка можно уменьшить, если увеличить шероховатость стенок трубы. Опыты К. И. Щелкина [65] с искусственно созданной шероховатостью убедительно подтвердили это положение. Расстояние, на котором возникает детонация в шероховатой трубе, сокращается в 10—20 раз. Резко расширяются концентрационные пределы перехода горения в детонацию, так что имеются взрывчатые смеси, сгорающие без перехода горения в детонацию в гладких трубах и детонирующие в шероховатых трубах.

Важные теоретические и экспериментальные исследования медленного перехода горения в детонацию были выполнены в работах Р. И. Солоухина и Л. Н. Пятницкого [63, 70, 71] и Оппенгейма [72]. В экспериментах [70] для выяснения деталей формирования детонационной волны одновре-

менно с теневой фотографией процесса производилась запись давления газа на стенки канала. Исследовалась равнообъемная смесь ацетилена с кислородом при начальных давлениях 50—200 мм рт. ст. и размерах сосуда $4\times25\times400$ и $2\times25\times400$ (мм).

В начальной стадии скорость по трубе пламени составляла 300—400 м/сек. Перед искривленным фронтом ламинарного пламени возникало течение газа в виде волны сжатия с четким передним фронтом. Затем фронт пламени терял устойчивую ламинарную форму, скорость горения увеличивалась из-за увеличения поверхности пламени. Пламя распространялось в виде выбросов вдоль стенок трубы. Центральная часть потока сгорала позднее в растянутой шлейфообразной области. Профиль давления в волне сжатия в начальной фазе ускорения определялся скоростью и ускорением пламени.

Эксперименты показали, что детонационная волна возникает не под действием ударной волны, а в результате взрывного воспламенения адиабатически сжатой смеси перед фронтом пламени. Детонационная волна, распространяющаяся в сгоревшем газе, обычно состояла из нескольких возмущений, что свидетельствует о взрыве сразу нескольких объемов сжатого газа. Было показано, что такое воспламенение связано с сильным искривлением фронта пламени — отдельные объемы несгоревшей смеси оказываются частично или полностью окруженными сгоревшим газом или попадают между пламенем и стенкой. Поэтому дополнительный нагрев смеси вследствие местного сжатия от горения может привести к взрывному самовоспламенению. Возникновение локальных взрывов и переход в детонацию наблюдается как до того момента, когда пламя догоняет фронт волны сжатия, так и после их слияния (комплекс «волна—пламя»).

Опыты [70] свидетельствуют о том, что скачок давления в ударной волне перед пламенем существенно меньше увеличения давления в области непрерывного адиабатического сжатия. Температура газа меняется непрерывно и максимальна возле пламени, а не за ударным фронтом. На основе этих представлений были даны оценки термодинамического состояния несгоревшего газа перед пламенем и предложена приближенная схема «адиабатическая волна сжатия — пламя».

Таким образом, в результате работ [70—72] на основе экспериментальных наблюдений в отличие от предыдущих точек зрения была предложена модель нестационарной волны горения, основными компонентами которой являются простая (не ударная!) волна сжатия перед пламенем и фронт пламени, отделяющий расширяющиеся продукты горения от генерируемой ими простой волны. Сам переход в детонацию в условиях экспериментов [70—72] — это объемный взрыв очагового характера в области перед пламенем после «накопления» необходимого индукционного времени (по меткому выражению Оппенгейма «взрыв внутри взрыва»).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зельдович Я. Б., Воеводский В. В.* Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М.: Моск. мех. ин-т, 1947. 294 с.
2. *Соколик А. С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 427 с.
3. *Дудкин В. А., Либрович В. Б., Рухин В. Б.* О работе химического СО-лазера непрерывного действия при горении смеси $C_2—N_2O—O_2$. — ФГВ, 1978, т. 14, № 1, с. 141—143.
4. *Вулис Л. А.* Тепловой режим горения. М.; Л.: ГЭИ, 1954. 288 с.
5. *Щелкин К. И., Трошин Я. К.* Газодинамика горения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 255 с.

6. *Щетинков Е. С.* Физика горения газов. М.: Наука, 1965. 739 с.
7. *Spalding D. B.* Combustion as applied to engineering. — Inst. Fuel, 1971, vol. 44, N 363, p. 196—203.
8. *Swithenbank J.* Some unresolved problems in the fluid mechanics of combustion. — Trans. ASME, 1975, vol. 197, N 3, p. 287—296.
9. *Andrews G. E., Bradly D., Lwakabamba S. B.* Turbulence and turbulent flame propagation: A critical appraisal. — Combust. and Flame, 1975, vol. 24, N 3, p. 285—304.
10. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. М.: Гостехиздат, 1953. 788 с.
11. *Зельдович Я. Б., Компанеец А. С.* Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1955. 268 с.
12. Основы газовой динамики/Под ред. Г. Эммонса. М.: ИЛ, 1963. 702 с.
13. *Баренблатт Г. И.* Подобие, автомодельность, промежуточная асимптотика. Л.: Гидрометеоиздат, 1978. 207 с.
14. *Зельдович Я. Б.* Замечания о горении быстрого потока в трубе. — ЖТФ, 1944, т. 14, вып. 3, с. 162—171.
15. *Черный Г. Г.* Течение газа в трубе при наличии фронта пламени. — В кн.: Теоретическая гидромеханика. М.: Оборонгиз, 1954, вып. 4, № 12, с. 31—36.
16. *Tsien H. S.* Influence of flame front on the flow field. —J. Appl. Mech., 1951, vol. 18, N 2, p. 188—194.
17. *Ламб Г.* Гидродинамика. М.; Л.: Гостехиздат, 1947. 928 с.
18. *Лойцянский Л. Г.* Механика жидкости и газа. 5-е изд. М.: Наука, 1978. 736 с.
19. *Flamm L., Maché H.* Combustion of an explosive gas mixture within a closed vessel. — Wien: Ber. Acad. Wiss., 1917, Bd. 126, S. 9.
20. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. 2-е изд. М.: Мир, 1968. 592 с.
21. *Deshaies B., Leyer J. C.* Champs de pression et de vitesse engendrès par la propagation en espace libre d'une flamme sphèrique, divergente dans un mèlange d'hydrogène et d'oxygène dilué par l'argon. — C. r. Acad. sci., 1976, vol. C 282, N 24, p. 1109—1112.
22. *Гейдон А. Г.* Спектроскопия пламен. М.: ИЛ, 1959. 382 с.
23. *Гейдон А. Г., Вольфгард Х. Г.* Пламя, его структура, излучение и температура. М.: Металлургиздат, 1959. 333 с.
24. *Зельдович Я. Б., Лейпунский О. И., Либрович В. Б.* Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975. 131 с.
25. *Розловский А. И., Хасанов В. Г., Гиматдинов Р. Х.* Интегральная хемилюминесценция пламен. — Докл. АН СССР, 1971, т. 198, № 5, с. 1135—1138.
26. *Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А.* Окисление азота при горении. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 145 с.
27. *Nelson H. F.* Nitric oxide formation in combustion. — AIAA Journal, 1976, vol. 14, N 9, p. 1177—1182.
28. Таблицы термодинамических функций воздуха для температур от 6000 до 12 000 К и давлений от 0,001 до 1000 атм/ Под ред. А. С. Предводителева. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 302 с.
29. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. 2-е изд. М.: Наука, 1966. 686 с.
30. *Гуссак Л. А., Карпов В. П., Орел Л. И.* — Arch. termodyn. i spalania. 1974, vol. 5, с. 333.
31. *Ландау Л. Д.* К теории медленного горения. — ЖЭТФ, 1944, т. 14, № 6, с. 240—244.
32. Нестационарное распространение пламени/Под ред. Дж. Г. Маркштейна. М.: Мир, 1968. 430 с.
33. *Markstein G. H.* Experimental and theoretical studies of flame front stability. — J. Aeronaut. Sci., 1951, vol. 18, N 3, p. 199—220.
34. *Markstein G. H.* Instability phenomena in combustion waves. — In: 4th Symp. Combust. Baltimore: Williams and Wilkins, 1953, p. 44—59.
35. *Petersen R. E., Emmons N. W.* The stability of laminar flames. — Phys. Fluids, 1956, vol. 4, p. 456—464.
36. *Schulz-Grunow W.* Theoretischer Nachweis der Zellstruktur von Flammen. — Ztschr. Electrochem., 1957, Bd. 57, S. 627—629.
37. *Карпов В. П.* Ячеистая структура пламени в условиях бомбы постоянного объема и ее связь с вибрационным горением. — ФГВ, 1965, № 3, с. 68—74.
38. *Раушенбах Б. В.* Вибрационное горение. М.: Физматгиз, 1961. 500 с.
39. *Истратов А. Г., Либрович В. Б.* О влиянии процессов переноса на устойчивость плоского фронта пламени. — ПММ, 1966, т. 30, № 3, с. 451—466.
40. *Einbinder H.* The hydrodynamic stability of flame fronts. — J. Chem. Phys., 1953, vol. 21, p. 480—489. Рус. пер.: Вопр. ракет. техн., 1954, № 2, с. 111—128.
41. *Ягодкин В. И.* Об устойчивости разрывного фронта пламени в вязкой среде. — Изв. АН СССР. ОТН, 1955, № 7, с. 101—108.

42. *Eckhaus W.* Theory of flame front stability. — J. Fluid Mech., 1961, vol. 10, p. 80—100. Рус. пер.: Вопр. ракет. техн., 1961, № 11, с. 16.
43. *Chu B.-T., Parlange J. Y.* On the stability of laminar flame. — J. Mech., 1962, vol. 1, p. 293—312.
44. *Maxworthy T.* Flame propagation in tubes. — Phys. Fluids, 1962, vol. 5, N 4, p. 410—417.
45. *Кейз К. М.* Гидродинамическая устойчивость как задача с начальными данными. — В кн.: Гидродинамическая неустойчивость. М.: Мир, 1964, с. 37—46.
46. *Щелкин К. И.* Неустойчивость горения и детонация в газах. — УФН, 1965, т. 87, вып. 2, с. 273—302.
47. *Зельдович Я. Б.* Об одном эффекте, стабилизирующем искривленный фронт ламинарного пламени. — ПМТФ, 1966, № 1, с. 102—104.
48. *Беляев А. Ф.* О горении нитрогликоля. — ЖФХ, 1940, т. 14, вып. 8, с. 1009—1025.
49. *Левич В. Г.* К вопросу об устойчивости фронта пламени при медленном горении жидкостей. — Докл. АН СССР, 1956, т. 109, № 5, с. 975—978.
50. *Марголин А. Д., Чекирда Л. Ф., Чуйко С. В.* Об устойчивости горения жидких взрывчатых веществ при постоянном давлении. — Инж. журн., 1963, т. 3, № 3, с. 460—467.
51. *Марголин А. Д., Чуйко С. В.* О форме поверхности жидкого взрывчатого вещества, горящего за пределом устойчивости. — ПМТФ, 1966, № 1, с. 104—106.
52. *Зельдович Я. Б., Розловский А. И.* Об условиях возникновения неустойчивости нормального горения. — Докл. АН СССР, 1947, т. 57, № 4, с. 365—368.
53. *Ракипова Х. А., Трошин Я. К., Щелкин К. И.* Измерение нормальных скоростей пламени ацетилено-кислородных смесей. — ЖТФ, 1947, т. 17, вып. 12, с. 1397—1410.
54. *Трошин Я. К., Щелкин К. И.* Структура фронта шаровых пламен и неустойчивость нормального горения. — Изв. АН СССР. ОТН, 1955, № 9, с. 160—166.
55. *Гуссак Л. А., Спринцина Е. Н., Щелкин К. И.* Исследование устойчивости фронта нормального пламени. — ФГВ, 1968, т. 4, № 3, с. 358—366.
56. *Карашарлы К. А., Керимов И. Г., Насиров Я. К., Розловский А. И., Шаулов А. Х.* К вопросу об условиях возникновения неустойчивости нормального горения. — Докл. АН АзССР. 1955, т. 11, № 12, с. 819—823.
57. *Истратов А. Г., Либрович В. Б.* Об устойчивости распространения сферического пламени. — ПМТФ, 1966, № 1, с. 67—78.
58. *Истратов А. Г., Либрович В. Б.* Гидродинамическая устойчивость сферического пламени. — Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 1, с. 43—46.
59. *Зельдович Я. Б.* Структура и устойчивость стационарного ламинарного пламени при умеренно больших числах Рейнольдса: Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1979. 33 с.
60. *Зельдович Я. Б., Истратов А. Г., Кидин Н. И., Либрович В. Б.* Гидродинамика течения и устойчивость искривленного фронта при распространении пламени в каналах: Препринт № 143 ИПМ АН СССР. М., 1980. 72 с.; Combust. Sci. Techn., 1980, N 4 (in print).
61. *Соколик А. С., Щелкин К. И.* Детонация в газовых смесях. II. Изменение скорости детонационной волны с давлением. — ЖФХ, 1934, т. 5, вып. 10, с. 1459—1463.
62. *Lafitte P.* L'influence de la tempèrature sur la formation de l'onde explosive. — Compt. rend., 1928, vol. 186, N 14, p. 951—953.
63. *Солоухин Р. И.* Ударные волны и детонация в газах. М.: Физматгиз, 1963. 175 с.
64. *Щелкин К. И.* О теории развития детонации в газах. — Докл. АН СССР, 1939, т. 23, № 7, с. 636—640.
65. *Щелкин К. И.* Влияние шероховатости трубы на возникновение и распространение детонации в газах. — ЖЭТФ, 1940, т. 10, вып. 7, с. 823—827.
66. *Кочин Н. Е.* Собрание сочинений. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. Т. 2. 585 с.
67. *Зельдович Я. Б.* Теория ударных волн и введение в газодинамику. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946. 186 с.
68. *Бам-Зеликович Г. М.* Распад произвольного разрыва в горючей смеси. — В кн.: Теоретическая гидромеханика. М.: Оборонгиз, 1949, № 4, с. 112—141.
69. *Седов Л. И.* Методы подобия и размерности в механике. 8-е изд. М.: Наука, 1977. 438 с.
70. *Солоухин Р. И.* Переход горения в детонацию в газах. — ПМТФ, 1961, № 4, с. 128—132.
71. *Солоухин Р. И.* Детонационные волны в газах. — УФН, 1963, т. 80, вып. 4, с. 525—552.
72. *Oppenheim A. K.* — Ann. Rev. Fluid Mech., 1973, vol. 5, p. 31—58.

Глава 7 ДИФФУЗИОННОЕ ГОРЕНИЕ ГАЗОВ

До сих пор мы рассматривали горение предварительно перемешанных горючих смесей, которые специально приготавливаются еще до начала горения путем смешения реагентов при низких температурах. Но очень часто в технических устройствах, в природных условиях и в быту мы встречаемся с другим видом горения, когда горючее и окислитель пространственно разделены и заранее не перемешаны. Химическая реакция горения между окислителем и горючим в таких условиях может произойти только после смешения реагентов в результате молекулярной или турбулентной диффузии; поэтому этот вид горения называется диффузионным.

Примерами диффузионного горения могут служить горение свечи, капель жидкого или частиц твердого топлива в камерах сгорания двигателей и топок, пожары и т. п.

Главное отличие диффузионного горения от горения заранее перемешанных горючих смесей состоит в том, что скорость химического превращения при диффузионном горении лимитируется процессом смешения окислителя и горючего: даже если скорость химической реакции очень велика, интенсивность горения ограничена условиями смешения. Понятие нормальной скорости распространения пламени, которое естественным образом возникает в теории горения заранее перемешанных горючих смесей и выражает их «внутренние» свойства, при диффузионном горении не имеет смысла: здесь главную роль играют «внешние» факторы, такие, как газодинамика течения (ламинарное оно или турбулентное), геометрия горелки и т. п.

Основы теории диффузионного горения газов были заложены Бурке (S. P. Burke) и Шуманом (T. E. Schumann) [1], которые развили подход к расчету «горячих» диффузионных пламен. В этой главе, посвященной диффузионному горению газов, сначала излагаются общие свойства диффузионных пламен, установленные В. А. Швабом [2] и Я. Б. Зельдовичем [3] с помощью введенного Бурке и Шуманом представления о бесконечно тонкой зоне химического превращения (приближение поверхности горения). Затем эти свойства иллюстрируются на примере решения задачи Бурке—Шумана о диффузионном горении в случае концентрической подачи окислителя и горючего.

Важным вопросом, который мы подробно рассмотрим, является вопрос о пределе диффузионного горения, связанном с конечной скоростью химической реакции. В частности, будет дан анализ условий погасания диффузионного пламени, возникающего при соударении противонаправленных струй окислителя и горючего.

§ 1. Общие свойства диффузионных пламен. Поверхность горения

Рассмотрим диффузионное пламя, в котором происходит одностадийная экзотермическая химическая реакция превращения исходных окислителя A_1 и горючего A_2 в конечный продукт реакции — вещество A_3:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 \tag{1.1}$$

(ν_1, ν_2, ν_3 — стехиометрические коэффициенты).

Полный поток каждого из этих веществ, равный сумме диффузионного и конвективного потоков, может быть записан в виде

$$\mathbf{J}_i = \rho \mathbf{U} a_i - \rho D_i \operatorname{grad} a_i. \tag{1.2}$$

Здесь ρ — плотность газа, $a_i = \rho_i/\rho$ — относительная концентрация данного компонента A_i ($i=1, 2, 3$), $\mathbf{U}$ — скорость газа, D_i — коэффициент диффузии i-го компонента.

В стационарных условиях уравнение диффузии для i-го компонента имеет вид

$$\operatorname{div} \mathbf{J}_i = L(a_i) = W_i, \tag{1.3}$$

где

$$L = \rho \mathbf{U} \operatorname{grad} - \operatorname{div} (\rho D_i \operatorname{grad}) \tag{1.4}$$

— сокращенное обозначение дифференциального оператора, W_i — скорость химического реагирования i-го компонента. При записи оператора L учтено, что в соответствии с уравнением неразрывности

$$\operatorname{div} \rho \mathbf{U} = 0. \tag{1.5}$$

Уравнение теплопроводности записывается в виде, аналогичном (1. 3):

$$\operatorname{div} \mathbf{J}_т = cL'(T) = QW, \tag{1.6}$$

где полный тепловой поток

$$\mathbf{J}_т = \rho \mathbf{U} c T - \lambda \operatorname{grad} T, \tag{1.7}$$

c —теплоемкость при постоянном давлении, которая считается постоянной *, λ — коэффициент теплопроводности,

$$L' = \rho \mathbf{U} \operatorname{grad} - \operatorname{div} (\varkappa \rho \operatorname{grad}), \tag{1.8}$$

$\varkappa = \lambda/\rho c$ — коэффициент температуропроводности, Q — тепловой эффект реакции. Скорость химической реакции W выражается через скорости по отдельным компонентам W_i с помощью стехиометрических коэффициентов:

$$W = -\frac{W_i}{\nu_i} = \frac{W_3}{\nu_3} \quad (i=1,\ 2), \qquad W_i = \frac{da_i}{dt} \quad (i=1,\ 2,\ 3). \tag{1.9}$$

Если коэффициенты диффузии различных веществ и коэффициент температуроводности равны между собой

$$D_i = \varkappa = D, \tag{1.10}$$

* Если теплоемкость является функцией температуры, можно ввести в уравнение энтальпию $H = \int c_p dT$; все выводы при этом остаются в силе, если только вместо произведения температуры на теплоемкость использовать энтальпию.

то операторы (1. 4) и (1. 8) в уравнениях диффузии и теплопроводности могут быть записаны в одинаковом виде:

$$L\left(\frac{a_1}{\nu_1}\right)=-W, \qquad L\left(\frac{a_2}{\nu_2}\right)=-W,$$
$$L\left(\frac{a_3}{\nu_3}\right)=W, \qquad L\left(\frac{cT}{Q}\right)=W. \tag{1.11}$$

Отсюда, однако, еще нельзя сделать вывод о подобии полей величин a_1, a_2, a_3, T, так как поле каждой величины зависит также от граничных условий, которые в данном случае отнюдь не подобны.

Вычитая в (1. 11) из первого уравнения второе, убедимся, что разность концентраций горючего и окислителя, поделенных на соответствующие стехиометрические коэффициенты, подчиняется уравнению диффузии, в которое не входит скорость реакции:

$$L(p)=0, \qquad p=\frac{a_1}{\nu_1}-\frac{a_2}{\nu_2}. \tag{1.12}$$

Вдали от зоны смешения реагентов и зоны химической реакции, в областях, где концентрация окислителя или горючего близки к начальным (a_{10} и a_{20}), имеем

$$p=\frac{a_{10}}{\nu_1}>0 \quad \text{и} \quad p=-\frac{a_{20}}{\nu_2}<0 \tag{1.13}$$

соответственно.

Итак, поле величины p может быть вычислено независимо от закона химического превращения путем интегрирования линейного (благодаря исключению W) дифференциального уравнения (1. 12) с граничными условиями (1. 13). При этом поле течения $\mathbf{U}(\vec{r})$ в первом приближении считается заранее известным и не зависящим от распределения температуры вблизи зоны реакции. Введение величины p и составление уравнения для нее — важнейшее достижение Бурке и Шумана.

В зону протекания химической реакции окислитель и горючее поступают нагретыми до высокой температуры тепловым потоком от зоны реакции, в которой выделяется большое количество тепла; поэтому скорость химической реакции в этой зоне велика. Так как общее количество вещества, сгорающее в единицу времени, ограничено подаваемым количеством газа, то из-за большой скорости реакции ширина зоны реакции, а также концентрации горючего и окислителя в ней малы.

Подчеркнем, что в зоне реакции должны быть малыми одновременно концентрации и горючего, и окислителя. Распределения концентраций горючего и окислителя показаны на рис. 7.1 пунктиром. Только такие распределения, в которых совпадают места перехода от линейных зависимостей $a_1(x)$, $a_2(x)$ к нулевым концентрациям в зоне химического превращения, удовлетворяют исходным уравнениям.

Предельным случаем является случай бесконечно быстрой реакции, когда зону химического превращения можно считать геометрической поверхностью, на которой концентрации окислителя и горючего равны нулю; кроме этой поверхности, концентрации реагентов одновременно не обращаются в нуль (рис. 7. 1). Тогда, определив распределение величины p из решения линейного уравнения (1. 12) с условиями (1. 13), можно легко найти распределения концентраций реагентов: в этом приближении по одну

сторону от пламени, там, где функция p положительна, имеется только окислитель —

$$a_1 = \nu_1 p, \qquad a_2 = 0 \quad \text{при } p > 0, \tag{1.14}$$

а по другую, где функция p отрицательна, есть горючее и нет окислителя —

$$a_1 = 0, \qquad a_2 = -\nu_2 p \quad \text{при } p < 0. \tag{1.15}$$

Поверхность, на которой функция p меняет знак, есть поверхность горения и условие

$$p = 0 \tag{1.16}$$

представляет собой уравнение поверхности пламени. Форма поверхности пламени не зависит от кинетики и скорости химической реакции и всецело определяется условиями диффузии и смешения.

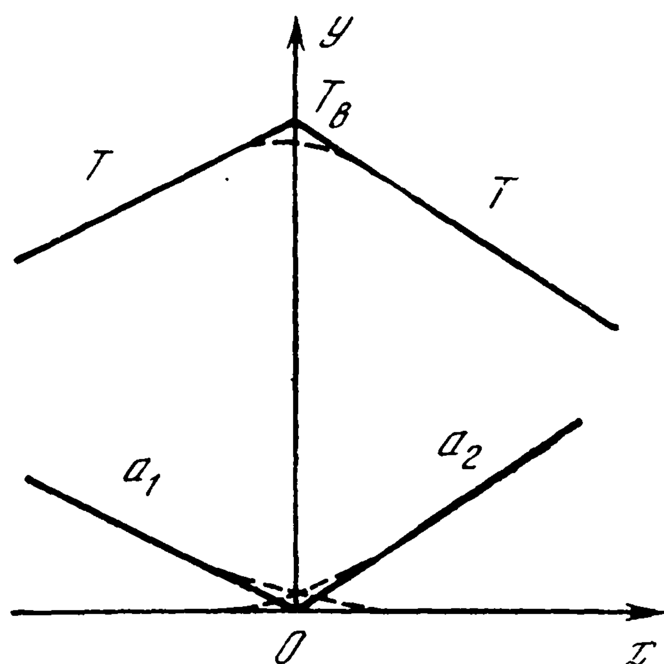


Рис. 7.1

Распределения температуры T и концентрации реагирующих веществ a_1 и a_2 в диффузионном пламени

Пунктиром показаны распределения тех же величин при интенсификации подачи реагентов

Представление о том, что диффузионное горение происходит в узкой зоне, отделяющей область, где находится окислитель и нет горючего, от области, где имеется горючее, но нет окислителя, сложилось уже давно. Прямое экспериментальное подтверждение справедливости этого представления было получено в работе [4] путем анализа проб газа, отбиравшихся в одном сечении пламени на различных расстояниях от среза горелки.

Для теоретических расчетов представление о поверхности горения впервые было использовано Бурке и Шуманом [1]. Строго говоря, приближение поверхности горения справедливо, если скорость химической реакции намного превосходит скорость диффузии реагентов [3]; оно является асимптотически верным при стремлении к нулю отношения характерных времен химической реакции и диффузии. Характер этой асимптотики можно выявить при помощи асимптотического анализа (см., например, [5]), выделяя в исходных уравнениях малый параметр, равный отношению характерных времен химической реакции и диффузии. В нулевом приближении по этому параметру концентрации окислителя и горючего даются формулами (1. 14) и (1. 15), а их градиенты терпят разрыв на поверхности, где $p = 0$ (на языке метода сращиваемых асимптотических разложений соотношениям (1. 14)—(1. 16) удовлетворяют «внешние» решения нулевого порядка). Более подробно мы остановимся на этом в § 4.

Важным следствием рассматриваемой модели является тот факт, что потоки реагентов, поступающих в пламя, находятся в стехиометрическом соотношении. Поскольку у поверхности пламени $a_1 \approx 0$, $a_2 \approx 0$, перенос вещества за счет конвекции у поверхности пламени отсутствует и целиком определяется диффузией:

$$\mathbf{J}_1 \approx -\rho D \operatorname{grad} a_1 = -\nu_1 \rho D \operatorname{grad} p, \qquad \mathbf{J}_2 \approx -\rho D \operatorname{grad} a_2 = \nu_2 \rho D \operatorname{grad} p. \tag{1.17}$$

Величина $\operatorname{grad} p$, как явствует из уравнения (1. 12), на поверхности горения непрерывна. Поэтому из (1. 17) следует

$$|\mathbf{J}_1| / \nu_1 = |\mathbf{J}_2| / \nu_2. \tag{1.18}$$

Это условие сохраняется и в случае, если коэффициенты диффузии окислителя и горючего не равны между собой. Действительно, используя равенство $W_1/\nu_1 = W_2/\nu_2$, из уравнений (1. 3), записанных при $i=1$ и $i=2$, получим

$$\operatorname{div}\left(\frac{\mathbf{J}_1}{\nu_1}+\frac{\mathbf{J}_2}{\nu_2}\right)=0. \tag{1.19}$$

Проинтегрируем это уравнение по объему, содержащему поверхность горения, и перейдем затем к пределу, стягивая этот объем к поверхности горения. В результате получим условие (1. 18), обобщенное на случай произвольных коэффициентов диффузии, т. е. для

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_1 \operatorname{grad} a_1, \quad \mathbf{J}_2 = -\rho D_2 \operatorname{grad} a_2. \tag{1.20}$$

Чтобы найти температуру в зоне реакции и концентрацию продуктов горения в ней, вернемся к уравнениям, в которые входит скорость химической реакции и выделение тепла. Заметим, что любая функция вида

$$h = C_1\left[C_2\frac{a_1}{\nu_1}+(1-C_2)\frac{a_2}{\nu_2}+\frac{c}{Q}(T-T_0)\right], \tag{1.21}$$

где C_1 и C_2 — константы, удовлетворяет уравнению диффузии без источников или стоков *

$$L\,(h)=0, \tag{1. 22}$$

в чем можно убедиться с помощью соотношений (1. 11).

Выберем константы C_1 и C_2 так, чтобы функция h принимала одинаковые значения $h=1$ вдали от зоны реакции, в областях, занятых окислителем или горючим, т. е. удовлетворяла условиям

$$a_1=a_{10},\quad a_2=0,\quad T=T_0,\quad h=1,$$

$$a_2=a_{20},\quad a_1=0,\quad T=T_0,\quad h=1, \tag{1. 23}$$

где T_0 — начальная температура окислителя и горючего (все рассуждения легко обобщаются и на случай неодинаковых начальных температур окислителя и горючего). Подставляя (1. 21) в условия (1. 23), найдем

$$C_1=\frac{\nu_1}{a_{10}}+\frac{\nu_2}{a_{20}},\qquad C_2=\frac{\nu_1 a_{20}}{\nu_2 a_{10}+\nu_1 a_{20}}, \tag{1.24}$$

так что функцию h можно представить в виде

$$h=\frac{a_1}{a_{10}}+\frac{a_2}{a_{20}}+\left(\frac{\nu_1}{a_{10}}+\frac{\nu_2}{a_{20}}\right)\frac{c\,(T-T_0)}{Q}. \tag{1.25}$$

Поскольку функция $h \equiv 1$ удовлетворяет и уравнению (1. 22), и граничным условиям (1. 23), она является решением задачи. По своему физиче-

* Заметим, что при увеличении скорости реакции и уменьшении ширины зоны реакции роль реакции не уменьшается. Вне зоны реакции выполняется $L\,(\alpha a_1+\beta a_2+\gamma T)=0$ с произвольными α, β, γ, но для всей области введенная таким образом функция h остается постоянной только с C_1 и C_2 из (1.24).

скому смыслу функция h есть полная энтальпия, представленная в безразмерном виде.

Подставляя $h=1$ в (1. 25), выразим температуру газа через концентрацию окислителя и горючего:

$$T=T_0+\frac{Q}{c}\frac{a_{10}a_{20}-a_1a_{20}-a_2a_{10}}{\nu_1a_{20}+\nu_2a_{10}}. \quad (1.26)$$

Из сравнения третьего уравнения в (1. 11) с четвертым следует, что в полученной формуле можно заменить $T-T_0$ на a_3 и Q/c на ν_3. Это позволяет получить аналогичную формулу для концентрации продуктов реакции

$$a_3=\nu_3\frac{a_{10}a_{20}-a_1a_{20}-a_2a_{10}}{\nu_1a_{20}+\nu_2a_{10}}. \quad (1.27)$$

В приближении существования поверхности горения концентрации окислителя и горючего в пламени равны нулю. Полагая $a_1=0$, $a_2=0$ в формулах (1. 26) и (1. 27), найдем температуру пламени и концентрацию продуктов реакции в зоне превращения:

$$T_b=T_0+\frac{Q}{c}\frac{a_{10}a_{20}}{\nu_1a_{20}+\nu_2a_{10}}, \qquad a_{3b}=\nu_3\frac{a_{10}a_{20}}{\nu_1a_{20}+\nu_2a_{10}}. \quad (1.28)$$

Вне зоны реакции либо a_1, либо a_2 равны нулю и соотношения (1. 26), (1. 27) с учетом (1. 28) можно записать в виде

$$\frac{T-T_0}{T_b-T_0}=\frac{a_{10}-a_1}{a_{10}}, \qquad \frac{a_3}{a_{3b}}=\frac{a_{10}-a_1}{a_{10}}, \qquad a_2=0, \quad a_1\neq 0, \quad (1.29)$$

$$\frac{T-T_0}{T_b-T_0}=\frac{a_{20}-a_2}{a_{20}}, \qquad \frac{a_3}{a_{3b}}=\frac{a_{20}-a_2}{a_{20}}, \qquad a_1=0, \quad a_2\neq 0. \quad (1.30)$$

Формулы (1. 28) допускают простую физическую интерпретацию. Чтобы образовался один моль продукта A_3, должно прореагировать в соответствии со стехиометрическим уравнением (1. 1) ν_1/ν_3 моль окислителя A_1 и ν_2/ν_3 моль горючего A_2. Поскольку окислитель и горючее в исходных газах разбавлены, для образования одного моля продукта нужно взять $\nu_1/\nu_3\, a_{10}$ моль окислителя и $\nu_2/\nu_3\, a_{20}$ моль горючего. После сгорания один моль вещества A_3 будет содержаться в общем количестве вещества $(\nu_1/\nu_3\, a_{10})+(\nu_2/\nu_3\, a_{20})$, что и дает концентрацию продукта в соответствии со второй формулой (1. 28). С помощью аналогичных рассуждений можно проиллюстрировать физический смысл формулы для температуры в зоне реакции. Таким образом, температура в зоне реакции диффузионного пламени при отсутствии теплопотерь в окружающую среду и $\varkappa=D_i$ равна температуре горения стехиометрической перемешанной смеси горючего и окислителя — это один из важнейших выводов теории диффузионного горения.

Этот вывод справедлив и для смесей, разбавленных инертным газом; в этом случае нужно составить стехиометрическую смесь разбавленных веществ. Так, например, если горючее — смесь 80% CO и 20% N_2, а окислитель — воздух, т. е. смесь округленно 20% O_2 и 80% N_2, то следует взять смесь 0,333 (80% CO+20% N_2)+0,667 (20% O_2+80% N_2)= =26,7% CO+13,3% O_2+60% N_2. Максимальная температура, достигаемая в узкой зоне реакции, разделяющей окислитель и горючее, равна температуре горения при постоянном давлении этой стехиометрической смеси, содержащей 60% азота.

Для неразбавленных или слаборазбавленных стехиометрических смесей температура в зоне T_b весьма высока и большую роль играет диссоциация. В этом случае обратимая химическая реакция, подчиняющаяся принципу детального равновесия, протекает в сравнительно широкой зоне. Однако, как и в предыдущем случае, распределения величин можно рассчитать, ничего не зная о кинетике химической реакции, кроме того, что она идет достаточно быстро. Каждому значению функции p соответствует определенная пропорция, в которой смешаны оба газа, поступающие в пламя. При каждом p можно найти местное значение температуры в пламени и состав с учетом диссоциации. При достаточно низких температурах в пламени расчет дает картину, описанную выше, т. е. резкую границу, на которой одновременно обращаются в нуль концентрации окислителя и горючего.

Кроме того, эти выводы были получены в предположении равенства коэффициентов диффузии и температуропроводности. Если же равенства нет, то температура в зоне реакции может даже превышать температуру горения стехиометрической смеси при $\varkappa < D_i$ или быть меньше ее — в противоположном случае.

Распределения концентраций реагирующих компонентов вблизи плоской поверхности реакции могут быть выражены через общее количество вещества, реагирующего на единице поверхности пламени в единицу времени. Если эту величину обозначить через m (ее размерность г/см^2·с), то диффузионные потоки реагентов в пламя (1. 17) связаны с m следующим образом:

$$-\rho D_1 \frac{da_1}{dx} = \frac{\nu_1}{\nu_1+\nu_2} m, \qquad \rho D_2 \frac{da_2}{dx} = \frac{\nu_2}{\nu_1+\nu_2} m \tag{1.31}$$

(система координат показана на рис. 7.1). Интегрирование этих соотношений приводит к линейным распределениям концентраций реагентов вблизи плоской поверхности реакции

$$a_1 = -\frac{\nu_1}{\nu_1+\nu_2}\frac{m}{\rho D_1} x, \qquad a_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1+\nu_2}\frac{m}{\rho D_2} x \tag{1.32}$$

(см. рис. 7.1).

Итак, при быстром горении неперемешанных газов температура горения и концентрация продуктов реакции в зоне горения получаются в точности такими же, как и при горении заранее перемешанной стехиометрической смеси окислителя и горючего. В каком соотношении ни находились бы подаваемые раздельно потоки окислителя и горючего, пламя устанавливается всегда именно в таком положении, чтобы поступление реагентов в пламя происходило в стехиометрическом соотношении. Эти результаты были получены в работах [1—3] и затем подтверждены многими экспериментами (см. работы [6—13]).

Рассмотренная в этом параграфе простейшая схема взаимодействия окислителя и горючего — схема одностадийной необратимой экзотермической реакции — может быть обобщена на более сложные химические превращения, идущие через большое количество элементарных актов и с участием исходных веществ, промежуточных активных центров и конечных продуктов горения. Для этого нужно только, чтобы скорости элементарных актов были достаточно велики и можно было пользоваться методом квазистационарных концентраций. Тогда все элементарные химические акты протекают в одной узкой зоне вблизи максимальной температуры, подвод вещества к которой ограничивается диффузией.

В случае многостадийной химической реакции и равенства единице всех чисел Льюиса можно также ввести в рассмотрение функцию p, комбинируя уравнения диффузии реагирующих веществ таким образом, чтобы исключить функции скоростей химических реакций (это всегда можно сделать в силу стехиометрических соотношений между реагирующими компонентами). При этом функция p будет иметь, естественно, более сложный вид, так как в баланс полной энергии системы входят концентрации нескольких промежуточных веществ. Не все из них можно выразить через функцию p. Однако в пределе — при схеме горения на математической поверхности — существенными составляющими p являются окислитель с одной стороны пламени и горючее — с другой; $p=0$ отвечает поверхности зоны химической реакции.

§ 2. Задача Бурке—Шумана

Применим изложенный выше общий подход решения задач диффузионного горения к решению задачи Бурке—Шумана [1], в которой рассматривается простейшая схема горения в концентрических ламинарных потоках окислителя и горючего.

Пусть струя горючего вытекает из трубки радиуса r_0 в поток окислителя, движущийся с той же скоростью по трубке большего радиуса R_0 (рис. 7.2). Пламя располагается на срезе трубки, через которую подается горючее, и устанавливается там, где диффузионные потоки реагентов находятся в стехиометрическом соотношении. В зависимости от расходов окислителя и горючего форма диффузионного пламени может быть различной. Если количество подаваемого окислителя больше того, которое необходимо для полного выгорания горючего, то форма поверхности пламени является конусообразной, причем вершина пламени расположена на оси симметрии (рис. 7.2, *а*). При недостатке окислителя пламя по мере удаления от выходного отверстия внутренней трубки будет расширяться, пока не достигнет стенки внешней трубки (рис. 7.2, *б*).

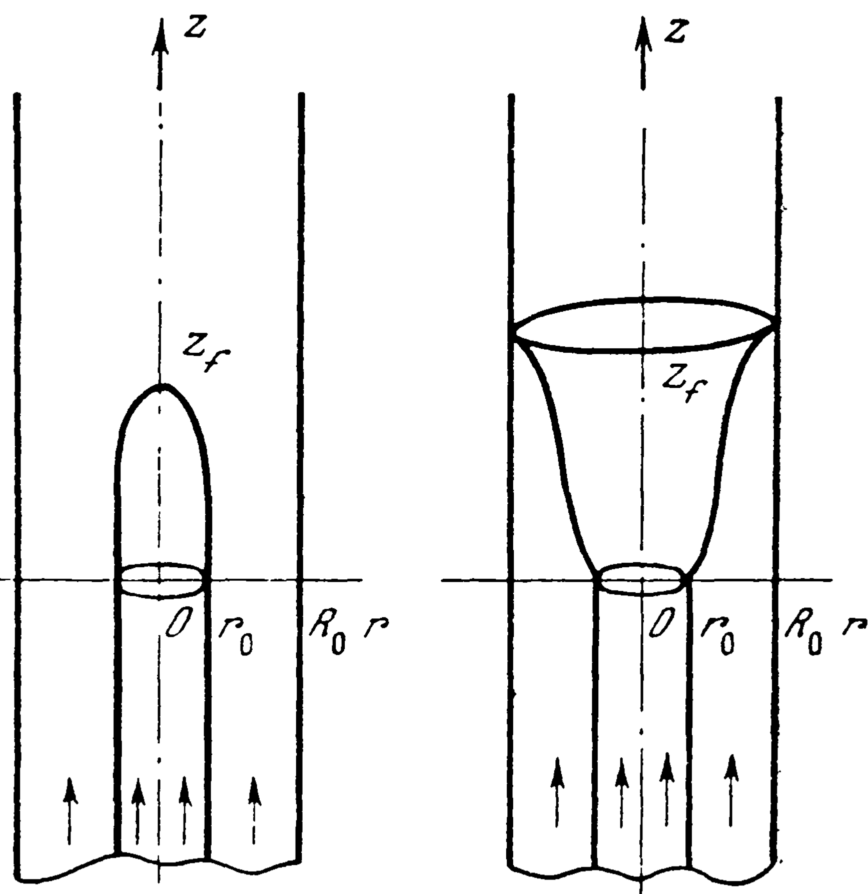


Рис. 7.2, *а*, *б*

Схема диффузионного горения в концентрических потоках окислителя и горючего (к задаче Бурке—Шумана)
а — при избытке окислителя, подаваемого через внешнюю трубу, *б* — при недостатке окислителя

Допустим, что выполняются предположения предыдущего параграфа: коэффициенты диффузии реагентов равны между собой, а химическая реакция описывается одним уравнением (1. 1). Тогда можно ввести функцию p, удовлетворяющую уравнению (1. 12).

Введем цилиндрическую систему координат (r, z), начало которой совпадает с точкой, в которой ось симметрии пересекает плоскость выходного сечения внутренней трубки.

Предположим также, что средняя массовая скорость потока m всюду параллельна оси z и постоянна по z, а диффузия в продольном направлении пренебрежимо мала по сравнению с диффузией в радиальном направлении (последнее предположение выполняется, если $j \gg \rho D/R_0$). С учетом сде-

ланных предположений и цилиндрической симметрии задачи уравнение (1. 12) в выбранной системе координат можно записать в виде

$$\frac{j}{\rho D}\frac{\partial p}{\partial z}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial p}{\partial r}\right) \qquad (2.1)$$

(считаем, что $\rho D=\mathrm{const}$).

Отметим, что $z\rho/j=t$ имеет смысл времени движения частицы газа вдоль оси z, которое отсчитывается от момента пересечения частицей сечения $z=0$; поэтому уравнение (2. 1) можно рассматривать как уравнение нестационарной диффузии, описывающее развитие процесса во времени.

Граничные условия задают концентрации реагентов в невозмущенных потоках окислителя и горючего (см. (1. 13)):

$$z=0, \quad 0\leqslant r<r_0, \quad p=-a_{20}/\nu_2, \qquad (2.2)$$

$$z=0, \quad r_0<r<R_0, \quad p=a_{10}/\nu_1 \qquad (2.3)$$

и учитывают непроницаемость поверхности внешней трубки для окислителя и горючего и отсутствие источника в центре:

$$r=R_0, \quad z>0, \quad \partial p/\partial r=0; \ r=0, \ \partial p/\partial r=0. \qquad (2.4)$$

Решение задачи (2. 1)—(2. 4), которое можно получить методом разделения переменных с учетом рекуррентных формул для бесселевых функций (см., например, [14]), имеет вид

$$p(r,\ z)=\bar{p}-\sum_{i=1}^{\infty}C_iJ^0(r\varphi_i/R_0)\,e^{-s_iz}, \qquad (2.5)$$

где

$$\bar{p}=p|_{z=\infty}=\frac{a_{20}}{\nu_2}\left[\chi-(1+\chi)\left(\frac{r_0}{R_0}\right)^2\right]=\frac{a_{10}}{\nu_1}-\frac{a_{10}\nu_2+a_{20}\nu_1}{\nu_1\nu_2}\left(\frac{r_0}{R_0}\right)^2, \qquad (2.6)$$

$$C_i=2\frac{a_{20}}{\nu_2}(1+\chi)\frac{r_0}{R_0}\frac{1}{\varphi_i}\frac{J^1(r_0\varphi_i/R_0)}{[J^0(\varphi_i)]^2}, \qquad s_i=\frac{\rho D}{j}\frac{\varphi_i^2}{R_0^2}.$$

Здесь $\chi=a_{10}\nu_2/a_{20}\nu_1$, J^0 и J^1 — функции Бесселя первого рода, φ_i — корни уравнения $J^1(\varphi)=0$ ($\varphi_i<\varphi_{i+1}$), $\bar{p}$ — значения функции p на большом удалении от среза внутренней трубки (или асимптотика решения при $t\to\infty$). При избытке окислителя отношение расхода его $ja_{10}\pi(R_0^2-r_0^2)$ к расходу горючего $ja_{20}\pi r_0^2$ больше стехиометрического ν_1/ν_2, т. е. $\chi>(r_0/R_0)^2/[1-(r_0/R_0)^2]$ и $\bar{p}>0$. В случае недостатка окислителя $\bar{p}<0$.

Подставляя в соответствии с условием (1. 16) значение $p=0$ в формулу (2. 5), получим уравнение поверхности пламени. На рис. 7.3 показана форма пламени, рассчитанная по этому уравнению при $\chi=0{,}2$ (недостаток окислителя), $\chi=0{,}4$ (избыток окислителя) и $r_0/R_0=0{,}5$ [15].

Чтобы определить высоту пламени z_f, нужно в уравнение (2. 5) с $p=0$ подставить $r=0$ (в случае избытка окислителя) и $r=R_0$ (в случае недостатка окислителя).

Для оценки величины z_f в ряду по функциям Бесселя (2. 5) можно оставить только первый член; в случае избытка окислителя

$$z_f=\frac{jR_0^2}{\rho D\varphi_1^2}\ln\frac{2(1+\chi)(r_0/R_0)\,J^1(r_0\varphi_1/R_0)}{\varphi_1[J^0(\varphi_1)]^2[\chi-(1+\chi)(r_0/R_0)^2]} \qquad (2.7)$$

($\varphi_1=3{,}83$; $J^0(\varphi_1)=-0{,}4$),

в случае недостатка окислителя формула для z_f отличается от (2.7) только тем, что в знаменатель $J^0(\varphi_1)$ входит в первой степени.

В приведенном анализе не учитывался ряд факторов, значительно усложняющих исследование. Например, расширение газа во фронте пламени, происходящее неравномерно по сечению трубы из-за сосредоточения интенсивного тепловыделения в узких зонах, приводит к искривлению линий тока и значительному изменению величины скорости потока по сечению трубы, что не учитывалось при решении задачи*. Другими факторами являются неравномерность начального распределения скорости, действие силы тяжести, деформирующей пламя, влияние сил вязкости, потери тепла и другие. Однако упрощенная постановка задачи позволяет получить простые и наглядные результаты, которые, как это было показано в работе Бурке и Шумана [1] и в последующих исследованиях, хорошо согласуются с опытом и правильно передают зависимости формы и высоты пламени от соотношения расходов горючего и окислителя, скоростей подачи газов, диаметров трубок.

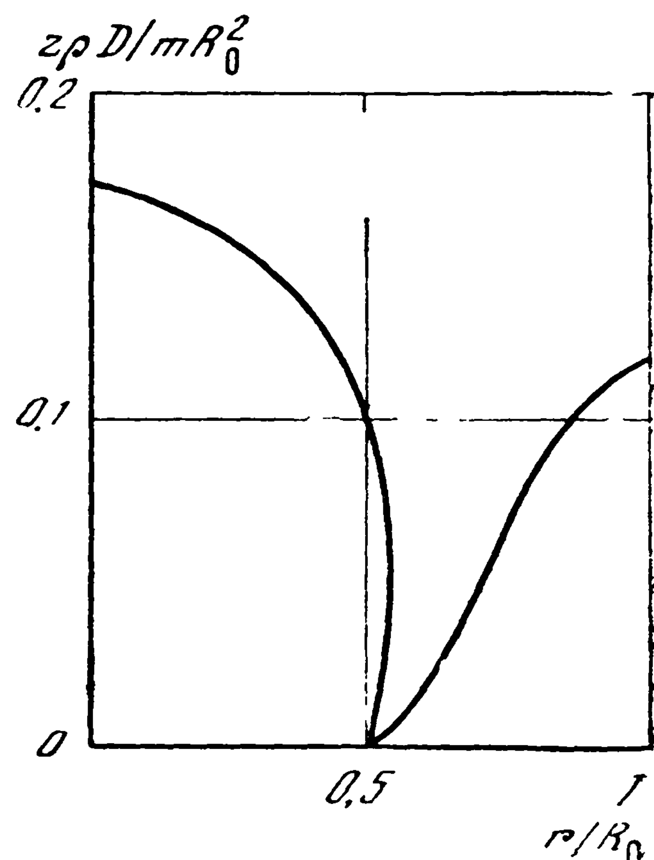


Рис. 7.3

Форма диффузионного факела, полученная расчетом по формуле (2. 5)

Получающаяся из (2. 7) зависимость $z_f \sim jR_0^2/\rho D$ (она легко устанавливается и из соображений размерности) нарушается только при больших числах Рейнольдса ($Re \gg 10^3$), когда режим течения становится турбулентным. В первом приближении роль турбулентности можно учесть, заменяя в полученных выше формулах молекулярный коэффициент диффузии турбулентным. Полагая $\rho D = lj'$, где l — характерный масштаб турбулентности, j' — среднеквадратичная пульсация массовой скорости, и учитывая, что для развитой турбулентности $l \sim r_0$, $j' \sim j$, получим $z_f \sim jR_0^2/r_0 j = R_0^2/r_0$.

Таким образом, высота диффузионного турбулентного факела пламени не зависит от массовой скорости потока. Этот вывод подтверждается экспериментально. Более подробно освещение вопросов диффузионного горения в турбулентных потоках, а также необходимая дополнительная литература имеется в монографиях [17—21] и в книге [22].

В заключение отметим, что при одинаковых параметрах горелок и свойствах смеси факел диффузионного пламени всегда больше, чем факел в заранее перемешанной стехиометрической горючей смеси, поскольку до начала реакции должно еще произойти смешение реагентов. Другое отличие диффузионного горения заключается в том, что диффузионное пламя всегда оказывается более холодным. Этот факт, казалось бы, противоречит выводу, полученному в § 1. Однако в реальных условиях не выполняется одно из условий применимости теории: в тепловом балансе нельзя пренебрегать количеством тепла, отдаваемого излучением. Так как излучающая поверхность диффузионного пламени больше, чем поверхность пламени

* В этом отношении показательны опыты по измерению распределений скорости газа по сечению пламени на различных расстояниях от среза диффузионной горелки (см., например, работу [16], в которой измерения скорости в ламинарном пламени проводились методом лазерной анемометрии, использующей эффект Доплера).

заранее перемешанных газов, то температура диффузионного пламени меньше. Кроме того, светимость диффузионного пламени при горении углеводородов, которые обычно используются в качестве горючего, гораздо выше из-за наличия большего количества частиц сажи в зоне горения. Частицы сажи образуются внутри конуса пламени, там, где температура уже достаточно велика, а окислитель отсутствует: при этих условиях углеводороды разлагаются с образованием сажи. В случае горения смеси заранее перемешанных газов нагревание вблизи зоны интенсивной химической реакции происходит в присутствии окислителя и продукты разложения углеводородных молекул, которые могли бы стать центрами образования сажи, сразу же окисляются. Таким образом, тепловое излучение диффузионного пламени оказывается больше и соответственно его температура ниже, чем у пламени стехиометрической смеси заранее перемешанных газов, хотя «идеальные» теоретические температуры горения — в отсутствие тепловых потерь — в обоих случаях одинаковы.

§ 3. Предел диффузионного горения неперемешанных газов

Предположение о большой скорости химической реакции по сравнению со скоростью диффузии, которое дает возможность рассматривать пламя как геометрическую поверхность, естественно, имеет свои ограничения. При недостаточной скорости химической реакции зона химического превращения расширяется и возникают отклонения от рассмотренной предельной модели. По аналогии с другими критическими явлениями горения и теплового взрыва можно ожидать, что уменьшение скорости реакции, выражающееся вначале лишь в некотором количественном изменении структуры зоны горения — расширении зоны реакции — затем, после достижения определенного критического значения, приведет к погасанию пламени, горение станет невозможным. Проанализируем причины этого явления и найдем критические условия его возникновения.

Напомним, что в смеси заранее перемешанных газов — об этом рассказано в § 4 главы 1 — имеются пределы распространения пламени, обусловленные тепловыми потерями от зоны горения в стенки трубы и на излучение. Из-за тепловых потерь снижается температура пламени и уменьшается скорость его распространения. Снижение скорости приводит к тому, что тепловые потери увеличиваются еще больше, температура пламени прогрессирующе падает и т. д. Критическое условие возможности горения характеризуется предельной величиной, на которую может понизиться температура горения: если тепловые потери приводят к снижению температуры пламени на величину, большую чем RT_b^2/E (T_b — адиабатическая температура сгорания), то происходит погасание пламени. В диффузионном пламени уменьшение температуры диффузионного пламени не приводит к изменению количества газа, сгорающего на единице его поверхности, поскольку скорость горения определяется скоростью диффузии. Поэтому срыв горения из-за теплопотерь осуществляется в диффузионном пламени при меньшей интенсивности горения по сравнению с пламенем в смеси заранее перемешанных газов и природа критического условия иная. Однако в диффузионном пламени имеется предел горения совсем другой физической природы, который возникает при попытке получить максимально высокую интенсивность горения. Этот предел связан с конечностью скорости хими-

ческой реакции. При увеличении скорости подачи окислителя и горючего в зону реакции наступает момент, когда скорость химической реакции оказывается недостаточной для того, чтобы переработать поступающее в пламя вещество, зона горения охлаждается, что приводит к дальнейшему уменьшению скорости реакции, и происходит погасание пламени.

Рассмотрим, следуя [3], как изменяется структура зоны интенсивной реакции при увеличении скорости подачи окислителя и горючего.

Когда потребление реагирующих веществ далеко от своей критической величины, то можно считать выполняющимися приближение поверхности горения, на которой концентрации реагентов обращаются в нуль, а их производные и производная температуры претерпевают скачок, и распределения температуры и концентраций окислителя и горючего в диффузионном пламени имеют вид, изображенный сплошными линиями на рис. 7.1. При интенсификации подачи реагентов в пламя зона реакции расширяется, излом температурного распределения сглаживается, а распределения концентраций окислителя и горючего начинают перекрываться, асимптотически приближаясь к нулю в области, занятой другим реагентом (пунктир на рис. 7.1). Чтобы найти эти распределения, нужно проинтегрировать уравнения (1. 11), задавая конкретный вид функции скорости химической реакции, например

$$W(a_1,\ a_2,\ T)=k_0\rho^2 a_1 a_2 \exp(-E/RT). \tag{3.1}$$

Для решения этой задачи удобно снова ввести функцию p, которая определяется в результате решения уравнения (1. 12) с условиями (1. 13), и, учитывая соотношение (1. 26), свести задачу к уравнению второго порядка, например для a_1, в котором функция W выражается через a_1 и известную функцию p.

Используем здесь простые соображения, основанные на теории размерностей. Введем эффективные величины, характеризующие зону реакции, — температуру T_b', концентрации a_1' и a_2', ширину Δx. Полное количество вещества, реагирующего по всей зоне химического превращения, для бимолекулярной реакции можно записать в виде

$$m=\int\limits_{\Delta x} W dx = k_0\rho^2 a_1' a_2' \exp(-E/RT_b')\,\Delta x. \tag{3.2}$$

Выразим все величины, входящие в правую часть (3. 2), через ширину зоны реакции Δx, воспользовавшись распределениями окислителя и горючего (1. 32), полученными в приближении поверхности зоны химической реакции:

$$a_1' \approx \frac{\nu_1}{\nu_1+\nu_2}\frac{m}{\rho D}\Delta x, \qquad a_2' \approx \frac{\nu_2}{\nu_1+\nu_2}\frac{m}{\rho D}\Delta x \tag{3.3}$$

(полагаем $D_1=D_2=D=\varkappa$).

Соотношения (3. 3) можно рассматривать как первые члены разложения в ряд по ширине зоны реакции эффективных концентраций реагентов.

Температура T_b' определяется в результате подстановки этих соотношений в формулу (1. 26) с учетом (1. 28):

$$T_b'=T_0+(T_b-T_0)(1-\nu m\Delta x), \qquad \nu=\left(\frac{\nu_1}{a_{10}}+\frac{\nu_2}{a_{20}}\right)\Big/\rho D(\nu_1+\nu_2). \tag{3.4}$$

Подставляя (3. 3) и (3. 4) в (3. 2), получим уравнение, связывающее m и Δx:

$$m = k_0 \rho^2 \left(\frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} - \frac{m}{\rho D} \Delta x \right) \left(\frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} - \frac{m}{\rho D} \Delta x \right) \Delta x \times$$

$$\times \exp \left\{ - \frac{E}{R [T_0 + (T_b - T_0)(1 - \nu m \Delta x)]} \right\} \approx$$

$$\approx k_0 \rho^2 \frac{\nu_1 \nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)^2} \left(\frac{m}{\rho D} \right)^2 (\Delta x)^3 e^{-\frac{E}{RT_b}} \exp \left[- \frac{E (T_b - T_0)}{R T_b^2} \nu m \Delta x \right]. \quad (3.5)$$

При вычислениях было также использовано преобразование Д. А. Франк-Каменецкого.

Функция $m(\Delta x)$, представленная соотношением (3. 5), при увеличении Δx сначала возрастает, проходит через максимум и затем убывает. Исследуя ее на экстремум, убедимся, что максимум скорости реакции m_* достигается при

$$(\Delta x)_* = \frac{3}{\nu m_*} \frac{R T_b^2}{E (T_b - T_0)} \quad (3.6)$$

и равен

$$m_*^2 = \frac{27}{e^3} \frac{\nu_1 \nu_2 (\nu_1 + \nu_2)}{[(\nu_1 / a_{10}) + (\nu_2 / a_{20})]^3} \left(\frac{R T_b^2}{E (T_b - T_0)} \right)^3 \rho D k_0 \rho^2 e^{-\frac{E}{RT_b}}. \quad (3.7)$$

Существование максимального значения скорости потребления реагирующих веществ m объясняется следующим образом. При малых Δx, пока химическую реакцию можно считать мгновенной, с увеличением Δx происходит интенсификация горения. Дело в том, что в этом приближении теплоотвод из зоны реакции увеличивается в той же мере, в какой увеличивается тепловыделение за счет большего количества сгорающих газов, максимальная температура в пламени остается постоянной при бо́льших потоках реагентов в пламени, концентрации каждого вещества в зоне реакции пропорциональны Δx, а $m \sim (\Delta x)^3$. При дальнейшем увеличении расхода реагентов для обеспечения заданной скорости горения увеличивается «перекрывание» концентраций окислителя и горючего в зоне реакции (пунктир на рис. 7.1). В самой горячей точке в плоскости симметрии $a_1 \neq 0$ и $a_2 \neq 0$ и соответственно этому недогоранию понижается максимальная температура. Скорость реакции, экспоненциально зависящая от температуры, резко падает, что при достаточно больших расходах реагентов приводит к погасанию диффузионного пламени. Вместо режима горения происходит перемешивание холодных газов при начальной температуре (химическая реакция при $T \approx T_0$ практически не идет).

Отметим, что выражение (3. 7) с точностью до численного множителя порядка единицы, с которой производится весь расчет, совпадает с выражением (см. формулу (3. 25) главы 4) для массовой скорости горения $\rho_0 u_n$ в пламени, распространяющемся по заранее перемешанной стехиометрической смеси соответствующих реагентов. Таким образом, массовая скорость горения в ламинарном пламени является верхним пределом, к которому стремится скорость потребления вещества при ламинарном диффузионном горении.

Ширина зоны реакции диффузионного пламени на пределе порядка ширины зоны реакции ламинарного пламени в смеси заранее перемешанных

газов: подстановка $\nu m_* \sim \rho_0 u_n/\rho D$ в (3. 6) дает $\Delta x_* \sim 3\,(D/u_n)RT_b^2/E\,(T_b - T_0)$.

Подставляя это соотношение в (3. 4), найдем максимально возможное понижение температуры диффузионного пламени, отвечающее погасанию:

$$T_b' - T_{b*} \sim 3RT_b^2/E. \tag{3. 8}$$

Итак, погасание происходит при понижении температуры на величину порядка характеристического интервала. Такой же вывод, но с использованием других соображений был получен при исследовании предела горения заранее перемешанных газов при наличии теплопотерь (см. § 4 главы 1).

При диффузионном горении концентрации обоих реагирующих веществ в зоне реакции малы и зависят от интенсивности горения. На границе существования пламени концентрации в зоне реакции максимальны, но не превышают по порядку величины доли RT_b/E от начальных концентраций. В смеси заранее перемешанных газов концентрация реагирующего вещества, находящегося в недостатке, или обоих веществ в случае стехиометрической смеси также порядка RT_b/E от начальной.

Существование предела диффузионного горения, обусловленного конечностью скорости химической реакции, было предсказано в работе [3]. В этой же работе были даны приведенные в этом параграфе оценки величин на пределе горения. Аналогичные выводы были позднее сделаны Сполдингом [23] *.

§ 4. Диффузионное пламя противонаправленных струй окислителя и горючего

Для экспериментального исследования диффузионного горения удобно использовать стационарные диффузионные пламена, образующиеся при соударении соосных противонаправленных струй окислителя и горючего.

Первые опыты с диффузионным пламенем противонаправленных струй выполнили Поттер и Батлер [6]. На рис. 7.4, *а* изображено такое пламя, полученное при соударении вертикальных струй окислителя и горючего; направление потоков горючего и окислителя показано стрелками. Несимметричная форма зоны свечения обусловлена действием силы тяжести. При достаточно больших скоростях струй диффузионное пламя разрушалось на оси симметрии в соответствии с рассмотренным в § 2 механизмом погасания. В центре пламени появлялась темная зона (рис. 7.4, *б*), которая при дальнейшем увеличении расхода горючих газов становилась все больше. В работе [6] измерялись критические значения потоков, при которых «прорывался» очаг горения. Оказалось, что по порядку величины критическая массовая скорость струй порядка массовой скорости горения в пламени, распространяющемся по стехиометрической смеси тех же газов. Этот вывод, который был подтвержден и последующими экспериментальными исследованиями (см., например, [7—12]), находится в полном соответствии с предсказаниями теории.

Диффузионное пламя противонаправленных струй окислителя и горючего применяется не только для изучения закономерностей диффузионного горения, но и для экспериментального определения кинетических пара-

* Дальнейшее теоретическое исследование явлений на пределе диффузионного горения проведено недавно А. Д. Марголиным и В. Г. Крупкиным (Докл. АН СССР, 1978, т. 242, с. 1326) (в частности, рассмотрено затухание из-за тепловых потерь при малых расходах газа).

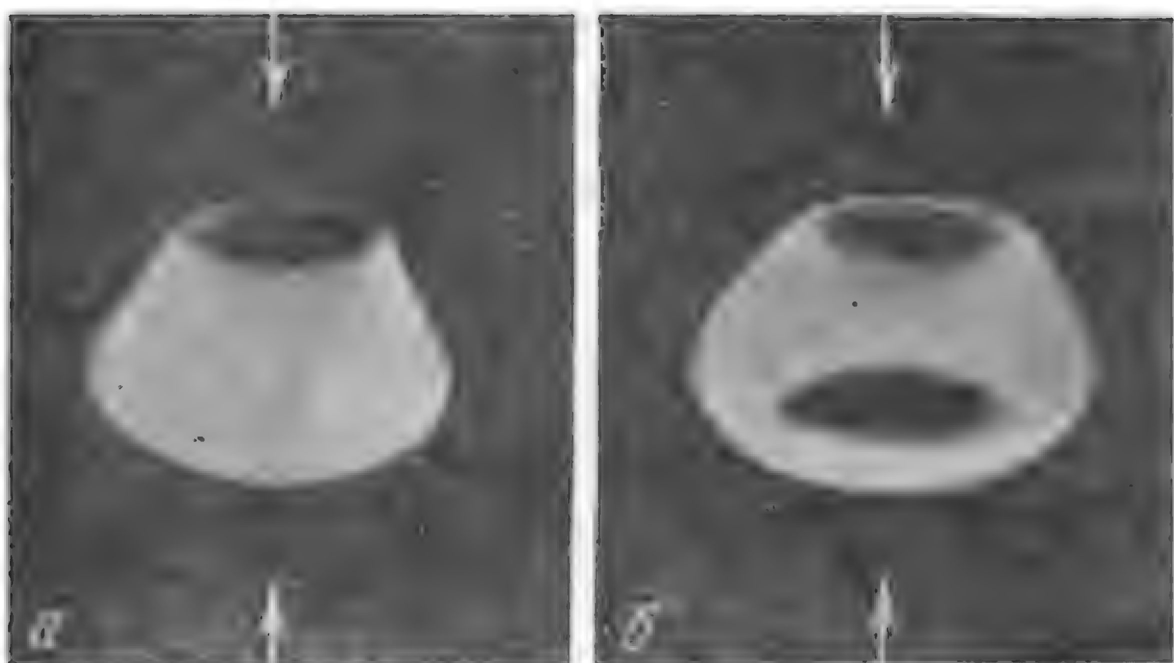


Рис. 7.4, *а*, *б*
Фотографии диффузионного пламени противонаправленных струй окислителя и горючего [6]

метров химической реакции, протекающей в пламени. Критическая массовая скорость диффузионного горения (эту величину в англо-американской литературе принято называть «flame strength» — интенсивность пламени) зависит от скорости реакции в пламени; поэтому сопоставление измеренных условий погасания пламени с теоретическими позволяет определить эффективные величины, характеризующие суммарную кинетику реакции в пламени. Примером такого исследования может служить работа [24], в которой на основе анализа опытных данных, полученных в работах [6—8], была вычислена энергия активации химической реакции горения пропана в воздухе. Отметим также, что диффузионные пламена, стабилизированные в противоточной системе, используются для исследования процессов ионизации в пламенах [25—27]. В работах [11, 28] противоточная диффузионная горелка (иногда ее называют горелкой Поттера) применялась для изучения влияния градиента скорости вдоль поверхности пламени на структуру пламени, т. е. эффекта растяжения пламени (см. § 7 главы 4).

Теория диффузионного горения в противонаправленных струях (теория «горелки Поттера») была разработана Сполдингом [29, 30] (см. также [31]) на основе общих представлений о диффузионном горении, развитых в работах [1—3]. Поле скоростей считалось известным из решения задачи о течении несжимаемой жидкости вблизи критической точки. Основные положения теории Сполдинга использовались в последующих работах, посвященных расчетам структуры диффузионных пламен в конкретных смесях [24, 32], нестационарных явлений в диффузионных пламенах [33—35] и других. В работах [36, 37] предпринимались попытки получить критерий погасания диффузионного пламени на основе более простых, чем в работе [30], соображений.

Задача о диффузионном пламени противонаправленных струй анализировалась также с помощью асимптотических методов Фенделлом [38]. Эта работа позволила оценить характер асимптотики, которая отвечает приближению поверхности горения. В последующих работах асимптотический анализ был применен также к диффузионным пламенам произвольной геометрии [5] и с более сложным механизмом химической реакции [39, 40].

В отличие от задачи Бурке—Шумана при анализе диффузионного горения во встречных струях окислителя и горючего необходимо более полно учитывать газодинамику течения. На практике диаметры струй обычно сравнимы или больше характерных размеров зон диффузии и теплопроводности, и поэтому необходимо рассматривать двумерное поле течения в окрестности критической точки. Так же как и при исследовании эффекта

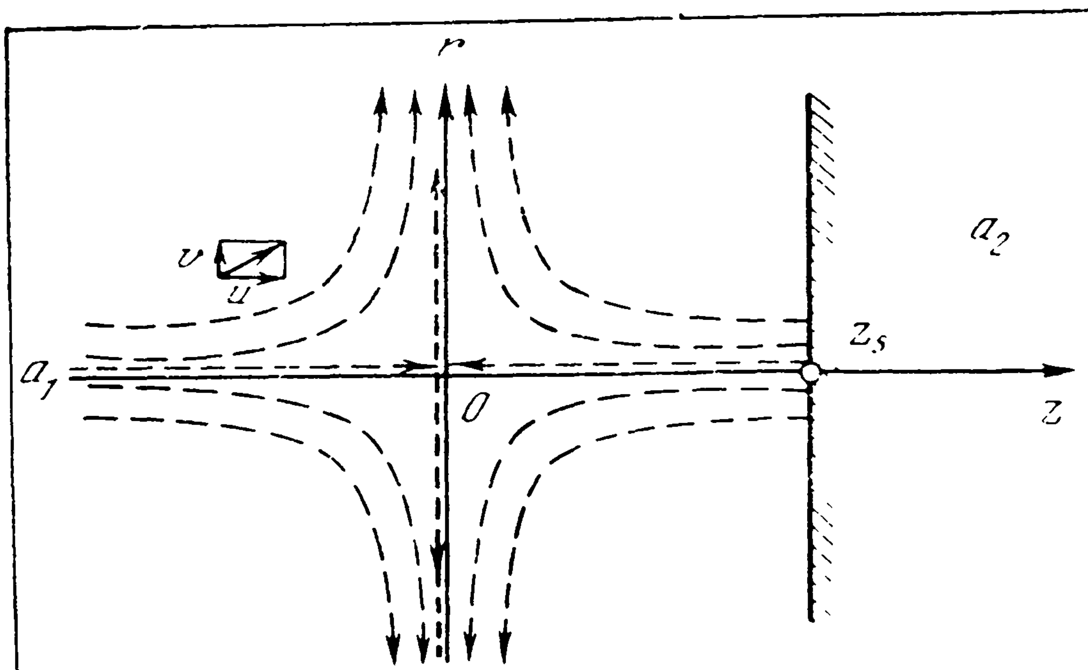


Рис. 7.5

Схема диффузионного горения во встречных струях окислителя и горючего

растяжения пламени (см. § 7 главы 4), можно использовать распределение скоростей, известное из решения задачи о потенциальном течении невязкой несжимаемой (ρ=const) жидкости в окрестности критической точки [41]. В случае осесимметричного течения (рис. 7.5)

$$u = -2z/\tau_h, \qquad v = r/\tau_h, \tag{4.1}$$

где τ_h — характерное «гидродинамическое» время, которое может быть оценено из условия, что на расстоянии порядка диаметра струи от плоскости соударения струй скорость потока равна скорости в невозмущенной струе: $1/\tau_h \sim r_0/u_0$ (u_0 и r_0 — скорость и радиус набегающих струй). Распределения скоростей (4. 1) записаны в цилиндрической системе координат (r, φ, z) с центром в критической точке.

Проиллюстрируем влияние гидродинамических эффектов на диффузионное горение на примере следующей задачи, рассмотренной в работе [38].

Пусть струя газообразного окислителя натекает на поверхность жидкого (или твердого) горючего, причем температура в невозмущенной струе превышает температуру кипения (газификации) горючего. Под действием теплового потока конденсированное вещество испаряется и поток газообразного горючего оттекает от поверхности испарения (газификации), сталкиваясь с потоком окислителя (см. рис. 7.5). В зоне смешения реагентов, там, где потоки окислителя и горючего находятся в стехиометрическом соотношении, устанавливается диффузионное пламя. Тепловой поток из пламени, падающий на поверхность конденсированного вещества, вызывает его испарение и обеспечивает существование стационарного режима горения. Диффузионное пламя существует лишь при определенных гидродинамических и тепловых условиях, при больших расходах окислителя происходит срыв режима горения.

Во введенной системе координат с центром в критической точке, образующейся при соударении струй окислителя и испаряющегося горючего, уравнения (1. 11), описывающие процессы теплопроводности и диффузии реагентов, с учетом поля течения (4. 1) принимают вид

$$\frac{r}{\tau_h}\frac{\partial T}{\partial r} - 2\frac{z}{\tau_h}\frac{\partial T}{\partial z} = \varkappa\left[\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right)\right] + \frac{Q}{\rho c}W, \tag{4.2}$$

$$\frac{r}{\tau_h}\frac{\partial a_i}{\partial r} - 2\frac{z}{\tau_h}\frac{\partial a_i}{\partial z} = \varkappa\left[\frac{\partial^2 a_i}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial a_i}{\partial r}\right)\right] - \frac{\nu_i}{\rho}W \quad (i = 1,\ 2), \tag{4.3}$$

$$\frac{r}{\tau_h}\frac{\partial a_3}{\partial r} - 2\frac{z}{\tau_h}\frac{\partial a_3}{\partial z} = \varkappa\left[\frac{\partial^2 a_3}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial a_3}{\partial r}\right)\right] + \frac{\nu_3}{\rho}W. \tag{4.4}$$

При записи (4. 2)—(4. 4) считается, что коэффициенты переноса постоянны и равны между собой. Будем предполагать также, что горение не влияет на газодинамику течения и распределения скоростей (4. 1) при горении не меняются.

Будем искать решения системы уравнений (4. 2)—(4. 4), зависящие только от z, поскольку дивергенция скорости, которая входит в эти уравнения, и граничные условия не зависят от r. Легко убедиться, что при подстановке функций $T=T(z)$, $a_i=a_i(z)$, $a_3=a_3(z)$ в уравнениях никаких противоречий не возникает.

После введения безразмерных переменных

$$\zeta = z\sqrt{2}/\sqrt{\varkappa\tau_h}, \qquad \theta = cT/Q, \qquad \alpha_i = a_i/\nu_i \tag{4. 5}$$

уравнения (4. 2)—(4. 4) приобретают вид

$$\begin{gathered} -\bar{L}\theta = \bar{L}\alpha_1 = \bar{L}\alpha_2 = -\bar{L}\alpha_3 = \alpha_1\alpha_2\,\mathrm{Dm}\exp(-\bar{E}/\theta) \\ \left(\bar{L} = \frac{d^2}{d\zeta^2} + \zeta\frac{d}{d\zeta},\ \mathrm{Dm} = \frac{1}{2}\tau_h k_0\rho\nu_1\nu_2,\ \bar{E} = \frac{cE}{RQ}\right). \end{gathered} \tag{4. 6}$$

Здесь использовано выражение (3. 1) для скорости химической реакции и введен параметр Dm — число Дамкёллера, характеризующее соотношение между временами химической реакции $\tau_r=1/k_0\rho\nu_1\nu_2$ и гидродинамическим временем τ_h.

Параметр Dm, зависящий через τ_h от скорости подачи окислителя, может меняться в широких пределах. Рассмотрим сначала случай больших Dm, когда $\tau_h \gg \tau_r$ и химическая реакция за время пребывания частицы газа в зоне химического превращения успевает пройти до конца. Этот случай отвечает интенсивной химической реакции, горячему диффузионному пламени и может быть описан в приближении поверхности горения.

При больших Dm перед старшей, второй производной в уравнениях (4. 6) появляется малый параметр 1/Dm, и решение может быть получено в виде разложения по этому параметру методом сращиваемых асимптотических разложений.

Переходя к пределу $1/\mathrm{Dm} \to 0$ в уравнениях (4. 6), получим уравнение

$$\alpha_1\alpha_2=0, \tag{4. 7}$$

которому удовлетворяют внешние (вне зоны химической реакции) решения.

Единственным нетривиальным решением этого уравнения является решение, удовлетворяющее следующим условиям:

$$\alpha_1 \neq 0,\ \alpha_2 = 0, \qquad -\infty < \zeta < \zeta_f, \tag{4. 8}$$

$$\alpha_1 = 0,\ \alpha_2 \neq 0, \qquad \zeta_f < \zeta < \zeta_s, \tag{4. 9}$$

где ζ_f и ζ_s — координаты пламени и поверхности конденсированного топлива соответственно.

Уравнение (4. 7) и решения (4. 8), (4. 9), а значит, и предельный переход $\mathrm{Dm} \to \infty$, как уже было сказано, соответствуют приближению поверхности горения: концентрации реагирующих веществ не могут быть одновременно не равны нулю, существует поверхность, на которой происходит их полное выгорание. Таким образом, распределения температуры и концентраций, получаемые в приближении поверхности горения, являются первыми членами асимптотических разложений во внешней области по малому параметру 1/Dm.

Исключая из уравнений (4. 6) функцию, описывающую скорость химической реакции, получим уравнения

$$\bar{L}(\alpha_1-\alpha_2)=0, \qquad \bar{L}(\theta+\alpha_1)=0, \qquad \bar{L}(\theta+\alpha_2)=0 \tag{4.10}$$

(первое из этих уравнений и есть уравнение (1. 12) для функции p), из которых с учетом (4. 8), (4. 9) следуют уравнения

$$\begin{aligned} &\bar{L}(\alpha_1)=0\,(-\infty<\zeta<\zeta_f), \ \bar{L}(\alpha_2)=0\,(\zeta_f<\zeta<\zeta_s), \\ &\bar{L}(\theta)=0\,(-\infty<\zeta<\zeta_s, \ \zeta\neq\zeta_f). \end{aligned} \tag{4.11}$$

Решения этих уравнений имеют одинаковый вид. Для примера выпишем распределение температуры, выражающееся через интеграл вероятности [42]:

$$\begin{aligned} &\theta=C_1\operatorname{erf}(\zeta/\sqrt{2})+C_2\,(-\infty<\zeta<\zeta_f), \\ &\theta=C_3\operatorname{erf}(\zeta\sqrt{2})+C_4\,(\zeta_f\leqslant\zeta\leqslant\zeta_s) \end{aligned} \tag{4.12}$$

$$\left(\operatorname{erf}(x)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2}dt\right).$$

Поставим граничные условия. В набегающем потоке окислителя

$$\zeta=-\infty, \qquad \theta=\theta_0, \qquad \alpha_1=\alpha_{10}, \qquad \alpha_2=0. \tag{4.13}$$

На поверхности испаряющегося (газифицирующегося) горючего при $\zeta=\zeta_s$ зададим: температуру кипения (газификации)

$$\theta=\theta_s \quad (\theta_s<\theta_0) \tag{4.14}$$

и условие того, что кондуктивный тепловой поток из зоны реакции полностью расходуется на испарение (газификацию) горючего (пренебрегаем теплоотводом внутрь конденсированного вещества, что оправданно, если в горючем установился стационарный прогретый слой)

$$\frac{d\theta}{d\zeta}=-l\zeta_s \tag{4.15}$$

($l=Q_s/Q$ — отношение теплоты испарения * (газификации) горючего к тепловому эффекту реакции в пламени). Наконец, следует задать условие непроницаемости поверхности горючего для окислителя и продуктов реакции

$$\zeta_s\alpha_1+\frac{d\alpha_1}{d\zeta}=0, \qquad \zeta_s\left(\alpha_2-\frac{1}{\nu_2}\right)+\frac{d\alpha_2}{d\zeta}=0. \tag{4.16}$$

При записи последнего условия учтено, что $\nu_1\alpha_1+\nu_3\alpha_3=1-\nu_2\alpha_2$ (по определению).

Помимо граничных условий (4. 13)—(4. 16), решения задачи должны удовлетворять условиям на поверхности горения (1. 16) и (1. 18), которые в используемых безразмерных переменных приобретают вид

$$\zeta=\zeta_f, \qquad \alpha_1=\alpha_2=0, \qquad \left.\frac{d\alpha_1}{d\zeta}\right|_{\zeta_f-0}=-\left.\frac{d\alpha_2}{d\zeta}\right|_{\zeta_f+0}. \tag{4.17}$$

* Включая теплоту нагрева $c\,(T_s-T_0)$ от начальной температуры.

Величину скачка теплового потока на поверхности горения можно получить, интегрируя второе уравнение в (4. 10) по зоне реакции:

$$\zeta=\zeta_f, \qquad \left.\frac{d\theta}{d\zeta}\right|_{\zeta_f+0}-\left.\frac{d\theta}{d\zeta}\right|_{\zeta_f-0}=-\left.\frac{d\alpha_1}{d\zeta}\right|_{\zeta_f-0}. \tag{4.18}$$

Заметим, что использование условий (4. 17) и (4. 18) эквивалентно сращиванию внешних решений * с внутренними, которые в методе сращиваемых асимптотических разложений получаются в результате интегрирования исходных уравнений, записанных во внутренней переменной $\zeta_*=(\zeta-\zeta_f)\,\mathrm{Dm}$.

При изменении расхода окислителя меняется местоположение как плоскости соударения струй, так и фронта пламени. Поскольку система координат выбрана так, чтобы ось r совпадала с плоскостью соударения струй, то в процессе решения, помимо распределений температуры и концентрации должны быть найдены величины ζ_s (расстояние от поверхности конденсированного вещества до плоскости соударения струй) и ζ_f (расстояние между фронтом пламени и критической точкой).

Подставляя решения вида (4. 12) в условия (4. 13)—(4. 18), найдем входящие в них константы. В результате получим распределения концентраций и температуры при $\mathrm{Dm}\to\infty$ в виде

$$\alpha_1=\alpha_{10}\frac{\operatorname{erf}(\zeta_f/\sqrt{2})-\operatorname{erf}(\zeta\sqrt{2})}{1+\operatorname{erf}(\zeta_f/\sqrt{2})} \quad (-\infty<\zeta<\zeta_f),$$

$$\alpha_1=0 \quad (\zeta_f\leqslant\zeta\leqslant\zeta_s), \tag{4.19}$$

$$\alpha_2=\alpha_{2s}\frac{\operatorname{erf}(\zeta/\sqrt{2})-\operatorname{erf}(\zeta_f/\sqrt{2})}{\operatorname{erf}(\zeta_s/\sqrt{2})-\operatorname{erf}(\zeta_f/\sqrt{2})} \quad (\zeta_f\leqslant\zeta\leqslant\zeta_s),$$

$$\alpha_2=0\ (-\infty<\zeta<\zeta_f), \tag{4.20}$$

$$\theta=\theta_0+(\theta_f-\theta_0)\frac{1+\operatorname{erf}(\zeta/\sqrt{2})}{1+\operatorname{erf}(\zeta_f/\sqrt{2})} \quad (-\infty<\zeta<\zeta_f), \tag{4.21}$$

$$\theta=\theta_s+(\theta_f-\theta_s)\frac{\operatorname{erf}(\zeta_s/\sqrt{2})-\operatorname{erf}(\zeta/\sqrt{2})}{\operatorname{erf}(\zeta_s/\sqrt{2})-\operatorname{erf}(\zeta_f/\sqrt{2})} \quad (\zeta_f\leqslant\zeta\leqslant\zeta_s). \tag{4.22}$$

Входящие в эти формулы величины: ζ_f, α_{2s} — концентрация горючего у поверхности раздела фаз, ζ_s и θ_f — температура пламени — определяются из соотношений

$$\theta_f=\frac{\alpha_{10}\alpha_{2s}}{\alpha_{10}+\alpha_{2s}}+\frac{\alpha_{10}\theta_s+\alpha_{2s}\theta_0}{\alpha_{10}+\alpha_{2s}}, \qquad \alpha_{2s}=\frac{\theta_0+\alpha_{10}-\theta_s-\nu_2 l\alpha_{10}}{\nu_2(\theta_0+\alpha_{10}+l-\theta_s)},$$

$$\zeta_s^2=\frac{2}{\pi}\,\frac{\nu_2(\alpha_{10}+\alpha_{2s})}{1-\nu_2\alpha_{2s}}\,\frac{\exp(-{}^1/_2\zeta_s^2)}{1+\operatorname{erf}(\zeta_s/\sqrt{2})}, \qquad \frac{1+\operatorname{erf}(\zeta_f/\sqrt{2})}{1+\operatorname{erf}(\zeta_s/\sqrt{2})}=\frac{\alpha_{10}}{\alpha_{10}+\alpha_{2s}}. \tag{4.23}$$

Температура пламени, как и должно быть, совпадает при $\theta_s=\theta_0$ с адиабатической температурой горения пламени, распространяющегося по сте-

* Имеются в виду первые члены асимптотических разложений во внешней области.

хиометрической смеси окислителя и горючего (ср. θ_f с T_b из формулы (1. 28)).

Количество горючего, сгорающего в пламени, равно

$$m_2 = -\frac{d\alpha_2}{d\zeta}\bigg|_{\zeta_f} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, e^{-\zeta_f^2/2} \frac{\alpha_{2s}}{\operatorname{erf}(\zeta_f/\sqrt{2}) - \operatorname{erf}(\zeta_s/\sqrt{2})}. \tag{4.24}$$

Распределения (4. 19)—(4. 22) показаны на рис. 7.6 для конкретной реакции горения ацетона в воздухе



$$(CH_3)_2\,CO + 4O_2 = 3H_2O + 3CO_2, \tag{4.25}$$

параметры которой использовались в дальнейших расчетах. В этом случае $Q=2300$ кал/г, $c=0{,}413$ кал/г·град, $T_s=330$ K ($\theta_s=0{,}0593$), $E=27\,170$ кал/моль, $Q_s=124{,}66$ кал/г ($l=0{,}0542$), $\rho=6{,}416\cdot10^{-3}$ г/см^3, $k_0=2\cdot10^{16}$ см^3/моль·с, $\varkappa=0{,}585$ см^2/с (при $T=1000$ K). Значения температуры и концентрации окислителя в набегающем потоке выбраны следующими: $T_0=390$ K ($\theta_0=0{,}07$), $\alpha_{10}=0{,}026$. В результате расчета найдено, что $\zeta_s=1{,}27$, $\zeta_f=-1{,}29$, $\alpha_{2s}=0{,}8$, $\theta_f=0{,}37$ ($T_f=2050$ K), $m_2=0{,}185$.

Обратимся теперь к другому предельному случаю малых Dm, когда $\tau_h \ll \tau_r$, т. е. химическая реакция за время пребывания частицы газа в области столкновения потоков τ_h не успевает пройти сколь-нибудь заметно, тепловыделение незначительно и режим протекания реакции является низкотемпературным, соответствующим медленному окислению. В обычных условиях (при комнатной температуре T_0 и $E \gg 10$ ккал/моль) низкотемпературный режим отвечает полному отсутствию реакции.

Решение уравнений (4. 6) с граничными условиями (4. 13)—(4. 16) при $\tau_h \ll \tau_r$ следует искать в виде разложений по малому параметру $\varepsilon = \mathrm{Dm}\exp(-\bar{E}/\theta)$ (например, $\theta(\varepsilon, 0) = \sum_{n=0} \varepsilon^n [\theta(\zeta)]_n$). Приведем решение с точностью до малых нулевого порядка по ε, т. е. ограничимся отысканием только первых членов асимптотических разложений, не зависящих от ε. В этом приближении задача сводится к решению системы уравнений

$$-\bar{L}\theta = \bar{L}\alpha_1 = \bar{L}\alpha_2 = 0 \tag{4.26}$$

с граничными условиями (4. 13)—(4. 16), которые остаются без изменений. Решение имеет вид

$$\alpha_1 = \alpha_{10}\left[1 - \frac{\zeta_s(1+\operatorname{erf}(\zeta/\sqrt{2}))}{\sqrt{2/\pi}\exp(-{}^1/{}_2\zeta_s^2) + \zeta_s(1+\operatorname{erf}(\zeta_s/\sqrt{2}))}\right], \tag{4.27}$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{\nu_2}\frac{\zeta_s(1+\operatorname{erf}(\zeta/\sqrt{2}))}{\zeta_s(1+\operatorname{erf}(\zeta_s/\sqrt{2})) + \sqrt{2/\pi}\exp(-{}^1/{}_2\zeta_s^2)}, \tag{4.28}$$

$$\theta = \theta_0 + (\theta_s - \theta_0)\frac{1+\operatorname{erf}(\zeta/\sqrt{2})}{1+\operatorname{erf}(\zeta_s/\sqrt{2})}, \quad \zeta_s = -\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{(\theta_s-\theta_0)\exp(-\zeta_s^2/2)}{l(1+\operatorname{erf}(\zeta_s/\sqrt{2}))}. \tag{4.29}$$

Формула (4. 29) показывает, что рассматриваемый предел имеет смысл только при $\theta_0 > \theta_s$ ($\zeta_s > 0$), при этом максимальное значение температуры реализуется в струе окислителя: из зоны смешения реагентов тепла отводится больше, чем выделяется в химической реакции. В этом случае $\zeta_s=0{,}14$, $\alpha_{1s}=0{,}048$, $\alpha_{2s}=0{,}16$, максимальное значение кондуктивного теплового потока $|d\theta/d\zeta|$ достигается на поверхности раздела фаз ($\zeta=\zeta_s$) и в безразмерных величинах равно 7,6 (см. рис. 7.7).

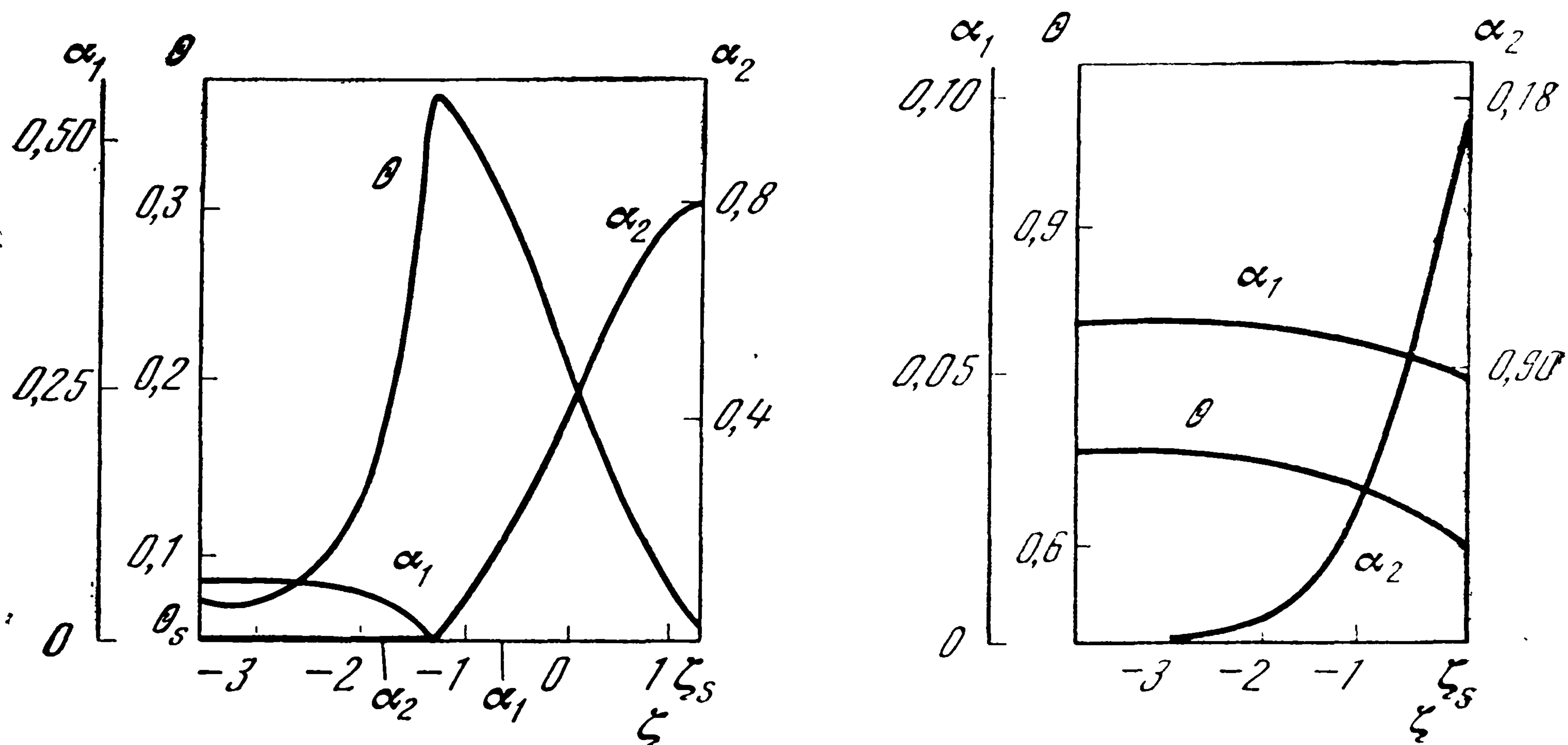


Рис. 7.6

Распределения температуры θ и концентраций реагентов α_1, α_2 во фронте диффузионного пламени

Рис. 7.7

Распределения температуры θ и концентраций реагентов α_1, α_2 при низкотемпературном режиме протекания химической реакции

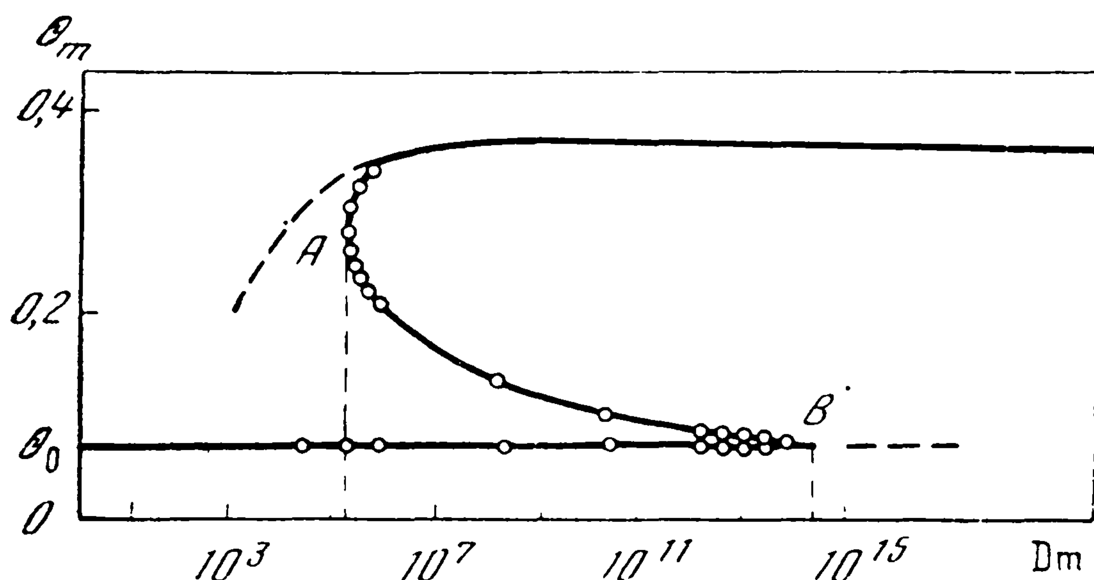


Рис. 7.8

Зависимость максимальной температуры в зоне химического превращения от числа Дамкёллера

Точки на кривой *AB* — результаты численных расчетов

Для промежуточных значений параметра Dm решение можно получить путем численного интегрирования задачи (4. 6), (4. 13)—(4. 16). Результаты расчетов, приведенных в работе [38], представлены на рис. 7.8 в виде зависимости максимального значения температуры θ_m, реализующегося при данном режиме протекания реакции, от числа Дамкёллера. Верхняя и нижняя ветви сплошной кривой построены в соответствии с аналитическими решениями (4. 19)—(4. 23) и (4. 27)—(4. 29); средняя ее часть *AB* построена по результатам численных расчетов, которым отвечают точки на кривой. Верхняя пунктирная линия — аналитическое решение, полученное в работе [38] методом сращиваемых асимптотических разложений; это решение содержит первые два члена разложения по малому параметру 1/Dm, т. е. по сравнению с решением (4. 19)—(4. 23) включает еще члены порядка 1/Dm. Из рис. 7.8 видно, что нулевой член разложения (4. 19)—(4. 23), отвечающий приближению поверхности горения, в широком диапазоне изменения параметра Dm является хорошим приближением. Нижняя пунктирная кривая — решение, полученное разложением по параметру ε с удержанием линейных по ε членов. Видно, что по сравнению с решением

(4. 27)—(4. 29) удержание следующего члена в разложении, так же как и в случае высокотемпературного режима, ничего существенного не дает.

Рис. 7.8 показывает, что при малых Dm существует только низкотемпературный режим, при больших Dm — только режим горения. На опыте при увеличении Dm от очень маленьких значений сначала будет наблюдаться низкотемпературный режим, затем при $\mathrm{Dm} \approx 10^{14}$ произойдет резкий переход к режиму горения — воспламенение. Если, наоборот, осуществить сначала высокотемпературный режим, а затем снижать число Дамкёллера, увеличивая скорость струи окислителя, то при $\mathrm{Dm} \approx 10^{5}$ произойдет погасание диффузионного пламени. Средняя часть *AB* сплошной кривой рис. 7.8 неустойчива, так как на ней уменьшение гидродинамического времени приводит к увеличению температуры θ_m, что противоречит физическим представлениям. Режимам на отрезке *AB* отвечают неустойчивые точки. Отметим, что картина, изображенная на рис. 7.8, аналогична той, которая получается при исследовании гомогенного химического реактора (ср. рис. 7.8 и 1.22).

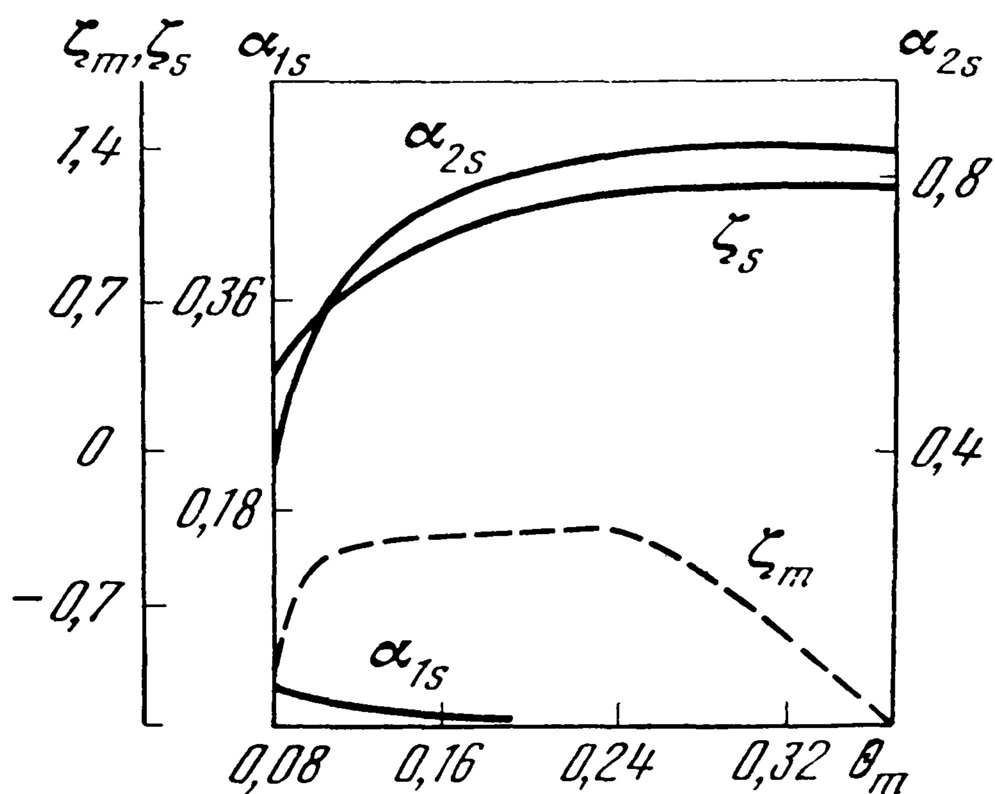


Рис. 7.9

Зависимость величин α_{1s}, α_{2s}, ζ_s, ζ_m от θ_m

Интересно проследить, как меняются при изменении режима протекания реакции концентрации реагентов у поверхности раздела фаз, расстояние между этой поверхностью и плоскостью соударения струй, местоположение точки, в которой достигается максимальная температура (ее координата обозначается ζ_m). Представление об этом дает рис. 7.9, на котором построены величины α_{1s}, α_{2s}, ζ_s и ζ_m в зависимости от максимальной температуры, достигаемой в данном режиме.

Рис. 7.9 показывает, что чем больше максимальная температура θ_m, тем на большем расстоянии плоскость соударения струй находится от поверхности раздела фаз. Это объясняется тем, что с увеличением интенсивности химической реакции тепловой поток на поверхности горючего увеличивается и, следовательно, увеличивается поток горючего от испаряющейся (газифицирующейся) поверхности, что и приводит к смещению критической точки навстречу струе окислителя.

Максимальная температура всегда достигается слева от плоскости соударения потоков ($\zeta_m < 0$). Координата соответствующей точки ζ_m при изменении θ_m ведет себя немонотонно. В режимах диффузионного горения при увеличении θ_m ($\mathrm{Dm} \to \infty$, см. рис. 7.8) фронт пламени все больше отодвигается от плоскости соударения струй в сторону набегающей струи окислителя. Это легко объяснить, если принять во внимание, что пламя располагается на поверхности, на которой потоки реагентов связаны стехиометрическим соотношением. Для режимов медленного окисления уменьшение θ_m ($\mathrm{Dm} \to 0$) приводит к тому, что максимум температуры вновь перемещается в сторону набегающего потока окислителя, в сторону отрицательных ζ (см. рис. 7.9).

Концентрация газообразного горючего на поверхности раздела фаз с ростом θ_m монотонно увеличивается; концентрация окислителя при $\zeta =$

$=\zeta_s$ мала даже при низкотемпературных режимах протекания реакции и обращается в нуль уже при значениях θ_m, отвечающих промежуточным значениям Dm.

К сожалению, мы не имеем возможности рассмотреть здесь другие аспекты диффузионного горения газов, такие, как горение капель жидкого топлива и частиц металлов в окислительной атмосфере (по этому вопросу см. [15, 43, 44]), диффузионное горение природных топлив (угля) (см. [19, 43, 45, 46]), твердых ракетных топлив, не содержащих в своем составе окислитель (см. [47—49]), жидкостей (см. [50]). Эти вопросы освещены также в обзорной статье Вильямса [51].

Из перечисленных аспектов диффузионного горения особенно актуален вопрос о горении угольной частицы с учетом реакций $C+{}^1/_2O_2=CO$, $CO+{}^1/_2O_2=CO_2$, $C+CO_2=2CO$ (эндотермическая реакция!). Именно уголь (не нефть и газ, не ядерная и не термоядерная энергия) будет обеспечивать человечество энергией в ближайшие 50—100 лет. Горение угля заслуживает и требует подробнейшего изучения, включающего весь спектр исследований,— от кинетического эксперимента до математической теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Burke S. P., Schumann T. E.* Diffusion flames. — Ind. Eng. Chem., 1928, vol. 20, N 10, p. 998—1004.
2. *Шваб В. А.* Связь между температурными и скоростными полями газового факела. — В кн.: Исследование процессов горения натурального топлива. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1948, с. 231—248.
3. *Зельдович Я. Б.* К теории горения неперемешанных газов. — ЖТФ, 1949, т. 19, с. 1199—1210.
4. *Hottel H. C., Hawthorne W. R.* — In: 3rd Symp. Combust. Baltimore: Williams and Wilikins, 1949, p. 254. Рус. пер.: Диффузия в пламени в ламинарном потоке. М.: ИЛ, 1953, № 1, с. 124—145.
5. *Clarke J. F.* The diffusion flame as a singular perturbation problem. — J. Eng. Math., 1971, vol. 5, N 3, p. 179—185.
6. *Potter A. E., Butler J. N.* A novel combustion measurement based on the extinguishment of diffusion flames. — ARS Journal, 1959, vol. 29, N 1, p. 54—56.
7. *Potter A. E., Heimel S., Butler J. N.* Apparent flame strength. — In: 8th Symp. Combust. Baltimore: Williams and Wilkins, 1962, p. 1027—1034.
8. *Anagnostou E., Potter A. E.* Flame strength of propane-oxygen flames at low pressures in turbulent flow. — In: 9th Symp. Combust. N. Y.,: Acad. Press, 1963, p. 1—6.
9. *Pandya T. P., Weinberg F. J.* The structure of flat, counterflow diffusion flames. — Proc. Roy. Soc. L., 1964, vol. A 279, N 1379, p. 544—561.
10. *Tsuji H., Yamaoka I.* The structure of counter-flow diffusion flames in the forward stagnation region of a porous cylinder. — In 12th Symp. Combust. Pittsburgh: Combust. Inst., 1969, p. 174—176.
11. *Otsuka Y., Niioka T.* The one-dimensional diffusion flame in a two-dimensional counterflow burner. — Combust. and Flame, 1973, vol. 21, N 2, p. 163—176.
12. *Pandya T. P., Srivastava N. K.* Structure of counterflow diffusion flame of ethan. — Combust. Sci. Techn., 1975, vol. 11, N 516, p. 165—181.
13. *Chevaleyce J., Jamin J.* Determination de la temperature d'une flamme de diffusion methane-fluor au mogen du spectre de vibration-rotation de la molecule HF. — J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer, 1973, vol. 13, N 4, p. 377—381.
14. *Тихонов А. Н., Самарский А. А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1972. 735 с.
15. *Вильямс Ф. А.* Теория горения. М.: Наука, 1971. 615 с.
16. *James H., Green P. D.* Laser-Doppler velocity measurements in laminar diffusion flames. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1971, vol. 4, N 5, p. 738—740.
17. *Зельдович Я. Б., Воеводский В. В.* Турбулентное и гетерогенное горение. М.: Моск. мех. ин-т, 1947. 251 с.
18. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. 2-е изд. М.: Мир, 1968. 592 с.
19. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М.: Наука, 1967. 491 с.

20. *Щетинков Е. С.* Физика горения газов. М.: Наука, 1965. 739 с.
21. *Вулис Л. А., Ярин Л. П.* Аэродинамика факела. Л.: Энергия, 1977. 216 с.
22. Turbulent mixing nonreact and react flows. N. Y.: L., 1975. 464 p.
23. *Spalding D. B.* A theory of the extinction of diffusion flames. — Fuel, 1954, vol. 33. N 3, p. 255—273.
24. *Ablow C. M., Wise H.* A model relating extinction of the opposedflow diffusion flame to reaction kinetics. — Combust. and Flame, 1974, vol. 22, N 1, p. 22—35.
25. *Лаутон Дж., Вайнберг Ф.* Электрические аспекты горения. М.: Энергия, 1976. 294 с.
26. *Jones F. L., Becker P. M., Heinsohn R. J.* A mathematical model of the opposed-jet diffusion flame: effect of an electric field on concentration and temperature profiles. — Combust. and Flame, 1972, vol. 19, N 3, p. 351—362.
27. *Кидин Н. И., Махвиладзе Г. М.* Электрические свойства диффузионного пламени противонаправленных струй. — ИФЖ, 1977, т. 32, № 6, с. 1034—1042.
28. *Otsuka Y., Niioka T.* On the deviation of the flame from the stagnation point in opposed-jet diffusion flames. — Combust. and Flame, 1972, vol. 19, N 2, p. 171—180.
29. *Spalding D. B.* Theory of mixing and chemical reaction in the opposed-jet diffusion flame. — J. Amer. Rocket. Soc., 1961, vol. 31, N 6, p. 763—771.
30. *Сполдинг Д. Б.* Теория смешения и кинетики химических реакций в диффузионном пламени противонаправленных струй. — Ракет. техника, 1961, т. 6, с. 18—27.
31. *Spalding D. B., Jain V. K.* A theoretical study of the effects of chemical kinetics on a one-dimensional diffusion. — Combust. and Flame, 1962, vol. 6, N 4, p. 265—273.
32. *Clarke J. F., Moss J. B.* On the structure of a spherical H_2—O_2 diffusion flame. — Combust. Sci. Techn., 1970, vol. 2, N 2—3, p. 115—129.
33. *Saito T., Otsuka Y.* — Trans. Jap. Soc. Mech. Eng., 1974, vol. 40, N 333, p. 1412—1420.
34. *Decker B. E., Sampath P.* The mechanism of vibration in enclosed laminar diffusion flames. — In: 13th Symp. Combust. Salt Lake City (UTah), 1970 (Abstr. Pap.). Pittsburgh, 1970, p. 72—74.
35. *Saito T., Otsuka Y.* Unsteady behaviour of diffusion flames and premixed flames for counterflow geometry. — Combust. Sci. Techn., 1976, vol. 12, N 4—6, p. 135—140.
36. *Сивашинский Г. И.* О потухании диффузионного пламени противонаправленных струй. — ПМФТ, 1970, № 3, с. 145—149.
37. *Manton M. J.* On the extinction of diffusion flames. — Intern. J. Eng. Sci., 1974, vol. 12, N 6, p. 507—518.
38. *Fendell F. E.* Ignition and extinction in combustion of initially unmixed reactants. — J. Fluid. Mech., 1965, vol. 21, pt 2, p. 281—304.
39. *Jain V. K., Mukunda H. S.* On the ignition and extinction problems in forced convection systems. — Intern. J. Heat Mass. Trans., 1968, vol. 11, N 3, p. 491—508.
40. *Bush W. B., Fendell F. E.* Diffusion-flame for a two-step chain reaction. — J. Fluid Mech., 1974. vol. 64, N 4, p. 701—725.
41. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. М.: Гостехиздат, 1953. 788 с.
42. *Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф.* Специальные функции. М.: Наука, 1977. 342 с.
43. *Хитрин Л. Н.* Физика горения и взрыва. М.: Изд-во МГУ, 1957. 442 с.
44. *Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Логачев В. С., Коротков А. И.* Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972. 318 с.
45. *Канторович Б. В.* Основы теории горения и газификации твердого топлива. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 598 с.
46. *Яворский И. А.* Физико-химические основы горения твердых ископаемых топлив и графитов. Новосибирск: Наука, 1973. 254 с.
47. *Marxman G. A., Wooldrige C. E., Muzzy R. J.* Fundamentals of hybrid boundary-layer combustion. — In: Heterogeneous combustion. N. Y.; L: Acad. Press. 1964, p. 485—522.
48. *Либрович В. Б.* О воспламенении твердых топлив. — ПМТФ, 1968, № 2, с. 36—43.
49. *Махвиладзе Г. М.* О нестационарном горении твердого топлива в потоке газообразного окислителя. — ПМТФ, 1971, № 4, с. 44—52.
50. *Блинов В. И., Худяков Г. Н.* Диффузионное горение жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 208 с.
51. *Williams F. A.* Theory of combustion in laminar flows. — Ann. Rev. Fluid Mech., 1971 vol. 3, p. 171—188.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ.
ФУНДАМЕНТ НАУКИ О ГОРЕНИИ:
ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ПОНЯТИЯ 7

§ 1. **Некоторые сведения из химической кинетики и термохимии** 8
Скорость химической реакции. Константа скорости реакции 8
Химическое равновесие. Константа равновесия 13
Теплота реакции 16
Молекулярная энергетика горения 22
Адиабатическая температура сгорания 24
Сложные реакции. Метод квазистационарных концентраций 27
Реакция водорода с хлором как пример цепной неразветвленной реакции 28
Окисление азота при горении. Обратимая реакция при переменной температуре 30

§ 2. **Самоускоряющиеся химические реакции и критические явления — взрыв и самовоспламенение. Теория Н. Н. Семенова** 35
Особенности взрывных реакций 35
Цепное самовоспламенение. Реакция окисления водорода 37
Тепловое самовоспламенение. Адиабатический тепловой взрыв 43
Преобразование Д. А. Франк-Каменецкого 48
Теория теплового взрыва по Н. Н. Семенову 54
Период индукции теплового взрыва 59
Анализ результатов теории теплового взрыва на «фазовой» плоскости . . . 61

§ 3. **Гомогенный химический реактор идеального перемешивания** 66
Способы осуществления процесса горения в потоке 66
Стационарные режимы горения в гомогенном химическом реакторе . . . 68
Теплонапряженность процесса горения в химическом реакторе идеального перемешивания 72
Влияние теплоотвода 74

§ 4. **Ламинарные пламена** 79
Волны химической реакции. Почему они распространяются по горючей смеси 79
Химическое превращение в пламени 81
Подобие распределений температуры и концентраций в пламени 84
Формула для нормальной скорости распространения пламени 89
Некоторые выводы из формулы для скорости распространения пламени 94
Теплонапряженность химической реакции в пламени 99
Пределы распространения горения 100
Изотермические пламена. Определяющая роль диффузии активных центров 105
Всегда ли существует плоское стационарное пламя? Устойчивость пламени 110

Литература 114

Глава 2

СТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА 119

§ 1. Основные предпосылки теории 119

§ 2. Условия теплового взрыва 122

Тепловой взрыв в плоском реакционном сосуде 125

Сопоставление с теорией теплового взрыва Н. Н. Семенова 127

Тепловой взрыв в цилиндрическом сосуде 129

Тепловой взрыв в сферическом сосуде 131

Тепловой взрыв при ньютоновском теплообмене на стенке 133

§ 3. Устойчивость решений стационарной теории теплового взрыва 135

§ 4. Некоторые общие свойства решений стационарной теории теплового взрыва в сосудах произвольной формы 139

§ 5. Численное исследование теплового взрыва. Эксперименты 143

§ 6. Применение идеи теплового взрыва в механике полимеров 147

Литература 149

Глава 3

ИНИЦИИРОВАНИЕ ВОЛНЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГОРЮЧЕЙ СМЕСИ. СТАЦИОНАРНЫЕ ПОСТАНОВКИ ЗАДАЧ 152

§ 1. Поджигание горючей смеси нагретыми поверхностями 154

Теория зажигания накаленной плоской поверхностью 154

Обобщение на случай произвольной температурной зависимости скорости химической реакции 158

Расчет условий поджигания в конкретной теплофизической ситуации . . . 160

Учет выгорания вблизи нагретой поверхности 162

Влияние кривизны поверхности на условия поджигания. Цилиндрическая поверхность 164

Поджигание при обтекании нагретого тела потоком горючей смеси 169

§ 2. Стационарная теория поджигания накаленными поверхностями как промежуточная асимптотика нестационарного процесса 175

Развитие поджигания во времени. Переход от теплового взрыва к поджиганию 176

Влияние выгорания реагента на закономерности нестационарного процесса поджигания 181

§ 3. Инициирование химической реакции активными центрами 182

Литература 189

Глава 4

ЛАМИНАРНОЕ ПЛАМЯ 191

§ 1. Уравнения теории распространения пламени 191

Основные представления и упрощения теории 191

Распространение ламинарного пламени с постоянной скоростью. Структура фронта пламени, некоторые общие свойства 195

§ 2. О существовании и единственности стационарного решения системы уравнений теории распространения пламени 203

Случай числа Льюиса, равного единице: подобие распределений температуры и концентрации 203

Существование решения при произвольном постоянном числе Льюиса . . . 209
Единственность решения при $0 \leqslant \mathrm{Le}(z) < 1$ 211
Расчет скорости распространения пламени методом «пристрелки» . . . 213

§ 3. Скорость и структура фронта пламени при большой энергии активации химической реакции 215
Границы изменения скорости распространения пламени 215
Асимптотическая формула для скорости распространения пламени . . . 216
Структура ламинарного фронта пламени 217
Приближенный метод вывода формулы для скорости распространения пламени 220
Метод сращиваемых асимптотических разложений в теории нормального распространения пламени 221

§ 4. Спектр скоростей распространения пламени при скорости реакции, исчезающей в начальном состоянии. Распространение цепных изотермических пламен 226
Задача А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова . . . 226
Сводка результатов исследования существования и единственности решения задачи о скорости распространения пламени 233
Распространение пламени по смеси, реагирующей при начальной температуре 234
Режим спонтанного распространения химической реакции. Влияние начальных условий 240

§ 5. Формирование стационарного фронта ламинарного пламени 242
Обзор аналитических исследований 243
Применение численного метода установления к задаче о выходе на стационарный режим горения 245
Стационарная волна горения как автомодельное решение второго рода . . 251

§ 6. Диффузионно-тепловая устойчивость ламинарных пламен 252
Одномерная устойчивость распространения пламени в случае $\mathrm{Le}=1$ 253
Распространение пламени в среде со слабо возмущенной начальной температурой 257
Влияние диффузии и теплопроводности на устойчивость фронта пламени к пространственным возмущениям 260
Диффузионное горение в перемешанной горючей смеси 268

§ 7. Пламя в потоке с градиентом скорости. «Растяжение» пламени 272

§ 8. Индукционный режим горения 277
Режимы протекания экзотермической химической реакции в газовом потоке 277
Анализ предельных случаев 282
Горение конденсированных систем в индукционном режиме 284

Литература 286

Глава 5

СЛОЖНЫЕ И ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНАХ 290

§ 1. Теория пламени с многостадийным превращением: цель и методы 290
Основная система уравнений; предположения и допущения 290
Приближенный метод расчета горячих пламен со сложными и цепными реакциями 293
Асимптотический метод в применении к пламенам со сложной структурой 300

§ 2. Пламена с неразветвленными цепными реакциями 308
Структура и скорость распространения пламени при неразветвленной цепной реакции соединения двух веществ 308

Расчет скорости пламени в смесях H_2—Cl_2 и сравнение с экспериментальными данными . . . 318
§ 3. Пламена с разветвленными цепными реакциями . . . 321
Особенности пламен с разветвленными цепными реакциями; простейшая схема разветвления цепи в горячем пламени . . . 321
Пламя в водородно-кислородной горючей смеси. Простейшая модель явления . . . 324
§ 4. Простые брутто-схемы многостадийных химических превращений в пламенах . . . 328
Последовательные химические реакции в пламенах; режимы «слияния», «управления» и «отрыва» . . . 330
Параллельные химические реакции в пламени . . . 336
§ 5. Холодные (изотермические) пламена . . . 339
Простейшая модель изотермического пламени . . . 340
Необходимые условия существования изотермического пламени в многокомпонентной смеси газов . . . 343
Численные расчеты скорости распространения холодного пламени в смеси CS_2—O_2, критические условия распространения, сравнение с экспериментом . . . 346
Литература . . . 350

Глава 6
ГАЗОДИНАМИКА ГОРЕНИЯ . . . 354

§ 1. Перемещение пламени в потоке газа. Условие стационарного горения 354
Распространение фронта пламени в заданном поле течения газа. Принцип Гюйгенса . . . 354
Условие стационарного горения. Угол Маха. Понятие удерживающей точки . . . 356
Пламя бунзеновской горелки . . . 358
Распространение фронта пламени в горизонтальной трубе . . . 362
Турбулентное горение (общие представления) . . . 364
Пламя как поверхность газодинамического разрыва. Условия сохранения на фронте пламени. Адиабата Гюгонио . . . 366
Наклонный плоский фронт пламени . . . 370
Горение быстрого потока в трубе. Режим идеального перемешивания . . 372
Быстрое горение в трубе. Неравномерное течение продуктов горения . . . 375
Фронт пламени — источник вихревых возмущений . . . 377
§ 2. Горение в закрытых сосудах. Махе́-эффект . . . 380
Отличие горения при постоянном объеме от горения при постоянном давлении. Средняя температура и давление в закрытом сосуде . . . 380
Послойное горение в закрытом сосуде. Эффект Махе́ . . . 382
Махе́-эффект при горении газа. Случай постоянных и одинаковых показателей адиабаты для горючего газа и продуктов горения . . . 384
Распределение температуры в сферическом сосуде при центральном поджигании. Расчет диаграмм $P(t)$, $r_f(t)$ . . . 387
Экспериментальные проявления Махе́-эффекта. Основные приближения теории и условия их выполнения . . . 390
Образование окиси азота при горении в закрытых сосудах . . . 393
3. Гидродинамическая неустойчивость пламени . . . 395
Постановка и решение задачи Л. Д. Ландау . . . 395
Обсуждение результатов исследования. Физическая интерпретация решения . . . 399
Эффекты, стабилизирующие плоский фронт пламени. Решение Маркштейна 404

Влияние ускорения на гидродинамическую неустойчивость пламени . . . 408
Влияние эффектов переноса на гидродинамическую неустойчивость пламени . . . 410
Исследование гидродинамической неустойчивости с использованием преобразования Лапласа . . . 414
Влияние вида начального возмущения на развитие гидродинамической неустойчивости во времени. Связь между исследованием Л. Д. Ландау и решением, полученным с помощью преобразования Лапласа . . . 418
Стационарные режимы горения после потери устойчивости плоским фронтом пламени . . . 419
Горение жидких взрывчатых веществ. Влияние поверхностного натяжения на устойчивость горения . . . 422
Распространение сферического пламени. Почему сферические пламена привлекают внимание исследователей . . . 424
Как изменяется постановка задачи о гидродинамической устойчивости для сферического пламени . . . 426
Устойчивость сферического пламени по отношению к высшим гармоникам 432
Обсуждение теоретических результатов и сравнение с экспериментальными наблюдениями сферических пламен . . . 434
§ 4. Ускорение пламени и возникновение детонации в трубах . . . 439
Экспериментальные наблюдения возникновения детонации в трубах . . . 439
Распад произвольного разрыва в горючей смеси . . . 441
Распространение пламени от закрытого конца трубы. Порождение волны сжатия . . . 443
Почему пламя переходит в детонационную волну. Объяснение К. И. Щелкина . . . 445
Литература . . . 447

Глава 7
ДИФФУЗИОННОЕ ГОРЕНИЕ ГАЗОВ 450
§ 1. Общие свойства диффузионных пламен. Поверхность горения . . . 451
§ 2. Задача Бурке—Шумана . . . 457
§ 3. Предел диффузионного горения неперемешанных газов . . . 460
§ 4. Диффузионное пламя противонаправленных струй окислителя и горючего 463
Литература . . . 472

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страницы	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
217	Формула (3.14)	$\exp \frac{\lambda_0}{c_0 \rho u} x$	$\exp \frac{c_0 \rho u}{\lambda} x$
226	23 св.	(1.50)	(1.55)
227	Формула (4.3)	$k = k b_0^2$	$k = k' b_0^2$
243	24 св.	Vt	$u_n t$
266	9 св.	$\mu = \varkappa = D$	$\mu = \varkappa / u_n^0 = D / u_n^0$
266	23 св.	$(1 + \mathrm{Le}\Omega + \mathrm{Le}^2 K^2)$	$(1 + \mathrm{Le}\Omega + \mathrm{Le}^2 K^2)^{1/2}$

Яков Борисович Зельдович,
Григорий Исаакович Баренблатт,
Вадим Брониславович Либрович,
Георгий Михайлович Махвиладзе

Математическая теория горения и взрыва

Утверждено к печати
Институтом проблем механики АН СССР

Редактор издательства В. М. Соколов
Художник В. Н. Тикунов
Художественный редактор Н. Н. Власик
Технический редактор И. Н. Жмуркина
Корректоры Н. Г. Васильева, И. А. Талалай

ИБ № 17442

Сдано в набор 22.05.80.
Подписано к печати 03.10.80.
Т-16345. Формат $70\times100^1/_{16}$.
Бумага типографская № 1.
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая.
Усл. печ. л. 38,7. Уч.-изд. л. 41,1.
Тираж 3000 экз. Тип. зак. 1456.
Цена 4 р. 60 к.

Издательство «Наука»
117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая типография издательства «Наука»
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12